

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-220330

(P2001-220330A)

(43) 公開日 平成13年8月14日 (2001.8.14)

(51) Int.Cl.⁷

A 6 1 K 7/13

識別記号

F I

A 6 1 K 7/13

テマコード* (参考)

審査請求 有 請求項の数54 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2001-251 (P2001-251)

(22) 出願日 平成13年1月4日 (2001.1.4)

(31) 優先権主張番号 9 9 1 6 7 6 2

(32) 優先日 平成11年12月30日 (1999.12.30)

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 391023932

ロレアル

LOREAL

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14

(72) 発明者 フランソア コタール

フランス国 92300 ルヴァロア・ペレ,

リュ ルイ ルキエ 147

(72) 発明者 クリスティーヌ ロンドー

フランス国 78500 サルトルヴィル, リ

ュ ドゥ ヴェルダン 10-2

(74) 代理人 100109726

弁理士 園田 吉隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 少なくとも1つの脂肪鎖を有する増粘ポリマーと20を越える炭素原子を有する脂肪アルコールを

(57) 【要約】 含有するケラチン繊維の酸化染色用組成物

【課題】 良好な化粧品特性を付与しつつ、天然要因又は化学的要因に対して良好な堅牢性を有し、また選択性が低く、強くて彩りのある色調を得ることができ、さらに流れ落ちることなく適用部位に良好に保持される酸化染色用組成物を提供する。

【解決手段】 染色に適した媒体に少なくとも1つの酸化染料を含有する、ヒトの毛髪等のケラチン繊維の酸化染色用組成物において、少なくとも1つの脂肪鎖を有する少なくとも1つの増粘ポリマーと20を越える炭素原子を有する少なくとも1つの脂肪アルコールをさらに含有せしめる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 染色に適した媒体に少なくとも1つの酸化染料を含有する、ヒトの毛髪等のケラチン繊維の酸化染色用組成物において、少なくとも1つの脂肪鎖を有する少なくとも1つの増粘ポリマーと20を超える炭素原子を有する少なくとも1つの脂肪アルコールをさらに含有することを特徴とする組成物。

【請求項2】 20を超える炭素原子を有する脂肪アルコールが直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 脂肪アルコールがベヘニルアルコール又はエルシルアルコールであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項4】 脂肪アルコールが、20を超える炭素原子を有する脂肪アルコールを少なくとも30重量%含有する脂肪アルコールの混合物であることを特徴とする請求項1又は3に記載の組成物。

【請求項5】 20を超える炭素原子を有する脂肪アルコールが、組成物の全重量に対して0.01~30重量%、好ましくは0.05~20重量%、さらに好ましくは0.1~15重量%であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項6】 少なくとも1つの脂肪鎖を有する増粘ポリマーが、アニオン性、非イオン性又はカチオン性であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項7】 脂肪鎖を有するアニオン性増粘ポリマーが、脂肪鎖を有する少なくとも1つのアリルエーテル単位と少なくとも1つの親水性単位を含有することを特徴とする請求項6に記載の組成物。

【請求項8】 親水性単位がエチレン性不飽和アニオン性モノマー、好ましくはビニルカルボン酸であることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項9】 脂肪鎖を有するアリルエーテル単位は、次の式(I)：



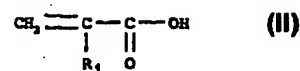
【上式中、R'はH又はCH₃を示し、Bはエチレンオキシであり、nはゼロ又は1~100の範囲の整数を表し、Rは8~30の炭素原子、好ましくは10~24、さらに好ましくは12~18の炭素原子を有するアルキル、アリーラルアルキル、アリール、アルキルアリール又はシクロアルキル基から選択される炭化水素基である】のモノマーであることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項10】 脂肪鎖を有するアニオン性増粘ポリマーが、オレフィン性不飽和カルボン酸型の少なくとも1つの親水性単位と不飽和カルボン酸型の(C₁₀-C₃₀)アルキルエステルの少なくとも1つの疎水性単位を含むことを特徴とする請求項6に記載の組成物。

【請求項11】 オレフィン性不飽和カルボン酸型の親

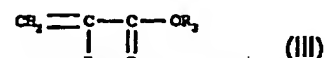
水性単位が、次の式(II)：

【化1】



【上式中、R₁はH又はCH₃又はC₂H₅を示す]のモノマーであり、不飽和カルボン酸型の(C₁₀-C₃₀)アルキルエステルの疎水性単位が、次の式(III)：

【化2】



【上式中、R₂はH又はCH₃又はC₂H₅を示し、R₃はC₁₀-C₃₀、好ましくはC₁₂-C₂₂アルキル基を示す]のモノマーであることを特徴とする請求項10に記載の組成物。

【請求項12】 脂肪鎖を有するアニオン性増粘ポリマーが、マレイン酸無水物/C₃₀-C₃₈のα-オレフィン/マレイン酸アルキルのターポリマーであることを特徴とする請求項6に記載の組成物。

【請求項13】 脂肪鎖を有するアニオン性増粘ポリマーが：

- (a) α, β-モノエチレン性不飽和を有するカルボン酸
- (b) (a)とは異なるα, β-モノエチレン性不飽和を有する非界面活性モノマー
- (c) 非イオン性モノウレタンで、モノエチレン性不飽和を有するモノイソシアナートと一価の界面活性剤とを反応させた生成物を含有するアクリル酸ターポリマーであることを特徴とする請求項6に記載の組成物。

【請求項14】 脂肪鎖を有するアニオン性増粘ポリマーが、α, β-モノエチレン性不飽和を有するカルボン酸、及びα, β-モノエチレン性不飽和を有するカルボン酸エステル、及びオキシアルキレン化脂肪アルコールのコポリマーであることを特徴とする請求項6に記載の組成物。

【請求項15】 脂肪鎖を有する非イオン性の増粘ポリマーが；

- (1) 少なくとも1つの脂肪鎖を有する基で変性されたセルロース類；
- (2) 少なくとも1つのC₁₀-C₃₀脂肪鎖を有する基で変性されたヒドロキシプロピルグアー類；
- (3) 脂肪族鎖単独及び/又は脂環式及び/又は芳香族鎖である疎水性配列と、ポリオキシエチレン化された性質の親水性配列との両方をその鎖の中に含むポリエーテル-ポリウレタン類；
- (4) 脂肪鎖を有する疎水性モノマーとビニルピロリドンのコポリマー；
- (5) アクリル酸又はメタクリル酸C₁-C₆アルキルと少なくとも1つの脂肪鎖を含む両親媒性モノマーのコポリマー；
- (6) 少なくとも1つの脂肪鎖を有する疎水性モノマーと

親水性メタクリラート又はアクリラートのコポリマー；
(7)少なくとも1つの脂肪鎖を有するアミノプラストエーテル骨格を含有するポリマー；からなる群から選択されることを特徴とする請求項6に記載の組成物。

【請求項16】 ポリエーテル-ポリウレタンが、親水性配列により離間した、6～30の炭素原子を有する少なくとも2つの親油性炭化水素鎖を含有し、該炭化水素鎖が、親水性配列の末端鎖又はペンダント鎖であることを特徴とする請求項15に記載の組成物。

【請求項17】 ポリエーテル-ポリウレタンが、ブロック形態等のポリブロック配列であることを特徴とする請求項15に記載の組成物。

【請求項18】 脂肪鎖を有するカチオン性増粘ポリマーが、第4級化セルロース誘導体又は非環式アミン含有側鎖基を有するポリアクリラートであることを特徴とする請求項6に記載の組成物。

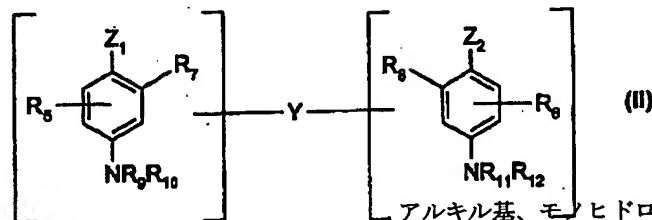
【請求項19】 脂肪鎖を有する増粘ポリマーが、組成物の全重量に対して0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%の量で存在していることを特徴とする請求項1ないし18のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項20】 酸化染料が、酸化ベース及びカップラーから選択されることを特徴とする請求項1ないし19のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項21】 少なくとも1つの酸化ベースを含有することを特徴とする請求項1ないし20のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項22】 酸化ベースが、オルト-及びパラ-フェニレンジアミン類、複ベース類、オルト-及びパラ-アミノフェノール類及び複素環ベース類、並びにこれらの化合物の酸付加塩類から選択されることを特徴とする請求項20又は21に記載の組成物。

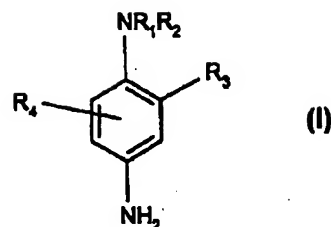
【請求項23】 パラ-フェニレンジアミン類が、次の構造(I)：



【上式中：

- Z_1 及び Z_2 は同一でも異なってもよく、結合手Y又は C_1-C_4 アルキル基で置換されていてもよいヒドロキシル又は $-NH_2$ 基を表し；
- 結合手Yは、一又は複数のヒドロキシル又は C_1-C_6 アルコキシ基で置換されていてもよく、酸素、硫黄又は窒素原子等の一又は複数のヘテロ原子及び／又は一又は複数の窒素含有基が挿入されるか又はこれを末端に有していてもよい、1～14の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキレン鎖を表し；
- R_5 及び R_6 は、水素又はハロゲン原子、 C_1-C

【化3】



【上式中： R_1 は、4'-アミノフェニル基、フェニル基、窒素含有基で置換された C_1-C_4 アルキル基、(C_1-C_4)アルコキシ(C_1-C_4)アルキル基、ポリヒドロキシ(C_2-C_4 アルキル)基、モノヒドロキシ(C_1-C_4 アルキル)基、 C_1-C_4 アルキル基又は水素原子を表し； R_2 は、窒素含有基で置換された C_1-C_4 アルキル基、(C_1-C_4)アルコキシ(C_1-C_4)アルキル基、ポリヒドロキシ(C_2-C_4 アルキル)基、モノヒドロキシ(C_1-C_4 アルキル)基、 C_1-C_4 アルキル基又は水素原子を表し； R_3 と R_4 は、一又は複数のアルキル、ヒドロキシル又はウレイド基で置換されていてもよい5-又は6員の窒素含有複素環を、それらを担持する窒素原子と共に形成可能であり； R_5 は、カルバモイルアミノ(C_1-C_4 アルコキシ)基、メシルアミノ(C_1-C_4 アルコキシ)基、アセチルアミノ(C_1-C_4 アルコキシ)基、ヒドロキシ(C_1-C_4 アルコキシ)基、又はモノヒドロキシ(C_1-C_4 アルキル)基、カルボキシル基、スルホ基、 C_1-C_4 アルキル基、塩素原子等のハロゲン原子又は水素原子を表し； R_6 は、水素又はハロゲン原子又は C_1-C_4 アルキル基を表す]を有する化合物から選択されることを特徴とする請求項22に記載の組成物。

【請求項24】 複ベース類が、次の構造(III)：

【化4】

— Z_1 及び Z_2 は同一でも異なってもよく、結合手Y又は C_1-C_4 アルキル基で置換されていてもよいヒドロキシル又は $-NH_2$ 基を表し；

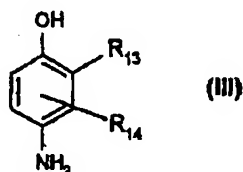
— R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 及び R_{12} は同一でも異なってもよく、水素原子、結合手Y又は C_1-C_4 アルキル基を表し；分子当たりた一の結合手Yを有すると理解されるもの]を有する化合物から選択されることを特徴とする請求項22に記載の組成物。

【請求項25】 窒素含有基が、アミノ、モノ(C_1-C_4)アルキルアミノ、(C_1-C_4)ジアルキルアミノ、(C_1-C_4)トリアルキルアミノ、モノヒドロキシ(C_1

-C₄)アルキルアミノ、イミダゾリニウム及びアンモニウム基から選択されることを特徴とする請求項23又は24に記載の組成物。

【請求項26】 パラ-アミノフェノール類が、次の構造(III)：

【化5】



[上式中：R₁₃は、水素原子、フッ素等のハロゲン原子、C₁-C₄アルキル、モノヒドロキシ(C₁-C₄アルキル)、(C₁-C₄)アルコキシ(C₁-C₄)アルキル又はアミノ(C₁-C₄アルキル)又はヒドロキシ(C₁-C₄)アルキルアミノ(C₁-C₄アルキル)基を表し、R₁₄は、水素原子又はフッ素等のハロゲン原子、C₁-C₄アルキル、モノヒドロキシ(C₁-C₄アルキル)、ポリヒドロキシ(C₂-C₄アルキル)、アミノ(C₁-C₄アルキル)、シアノ(C₁-C₄アルキル)又は(C₁-C₄)アルコキシ(C₁-C₄)アルキル基を表す]を有する化合物から選択されることを特徴とする請求項22に記載の組成物。

【請求項27】 複素環ベース類が、ピリジン誘導体、ピラゾロピリミジン類を含むピリミジン誘導体、及びピラゾール誘導体から選択されることを特徴とする請求項22に記載の組成物。

【請求項28】 酸化ベース類が、組成物の全重量に対して0.0005～12重量%の範囲の濃度で存在していることを特徴とする請求項20ないし27のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項29】 カップラーが、メタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類、複素環カップラー、及びこれらの化合物の酸付加塩類から選択されることを特徴とする請求項20又は21に記載の組成物。

【請求項30】 カップラーが、組成物の全重量に対して0.0001～10重量%の範囲の濃度で存在していることを特徴とする請求項20、21又は29のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項31】 酸化染料先駆物質及びカップラーの酸付加塩類が、塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類、酒石酸塩類、乳酸塩類及び酢酸塩類から選択されることを特徴とする請求項22又は29に記載の組成物。

【請求項32】 直接染料をさらに含有することを特徴とする請求項1ないし31のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項33】 少なくとも1つの還元剤を、組成物の全重量に対して0.05～3重量%の範囲の量でさらに

含有することを特徴とする請求項1ないし32のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項34】 一又は複数の最大20の炭素原子を有する脂肪アルコールをさらに含有することを特徴とする請求項1ないし33のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項35】 最大20の炭素原子を有する脂肪アルコールが、組成物の全重量に対して0.001～20重量%であることを特徴とする請求項34に記載の組成物。

【請求項36】 請求項1ないし35のいずれか1項に記載の組成物(A)と少なくとも1つの酸化剤を含有する組成物(B)を混合することにより得られることを特徴とするヒトの毛髪等のケラチン繊維を酸化染色するための使用準備が整った組成物。

【請求項37】 酸化剤が、過酸化水素、過酸化尿素、フェリシアン化又は臭素酸アルカリ金属、過酸塩、必要ならばそれぞれの供与体又は補因子を伴ってのラッカーゼ、ペルオキシダーゼ及び二電子オキシドレダクターゼ等の酸化還元酵素から選択されることを特徴とする請求項36に記載の組成物。

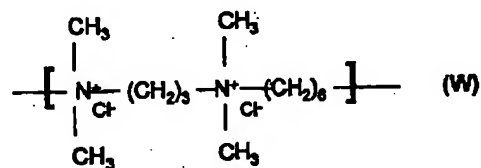
【請求項38】 酸化剤が過酸化水素であることを特徴とする請求項37に記載の組成物。

【請求項39】 酸化剤が、1～40容量の変化する力価の過酸化水素溶液であることを特徴とする請求項38に記載の組成物。

【請求項40】 4～12の範囲のpHを有することを特徴とする請求項1ないし39のいずれか1項に記載の組成物。

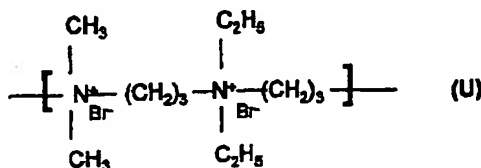
【請求項41】 組成物(A)及び／又は組成物(B)が少なくとも1つのカチオン性又は両性ポリマーを含有することを特徴とする請求項36に記載の組成物。

【請求項42】 カチオン性ポリマーが、次の式(W)：【化6】



に相当する繰り返し単位からなる第4級ポリアンモニウムであることを特徴とする請求項41に記載の組成物。

【請求項43】 カチオン性ポリマーが、次の式(U)：【化7】



に相当する繰り返し単位からなる第4級ポリアンモニウム

ムであることを特徴とする請求項41に記載の組成物。

【請求項44】 両性ポリマーが、モノマーとして、少なくともアクリル酸とジメチルジアリルアンモニウム塩を含有するコポリマーであることを特徴とする請求項41に記載の組成物。

【請求項45】 カチオン性又は両性ポリマーが、組成物の全重量に対して0.01~10重量%、好ましくは0.05~5重量%、さらに好ましくは0.1~3重量%であることを特徴とする請求項41ないし44のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項46】 組成物(A)及び/又は組成物(B)が、アニオン性、カチオン性、非イオン性又は両性の界面活性剤から選択される少なくとも1つの付加的な界面活性剤を含有することを特徴とする請求項36に記載の組成物。

【請求項47】 組成物(A)が少なくとも1つの非イオン性界面活性剤を含有することを特徴とする請求項46に記載の組成物。

【請求項48】 界面活性剤が、組成物の全重量に対して0.01~40重量%、好ましくは0.1~30重量%であることを特徴とする請求項46又は47に記載の組成物。

【請求項49】 組成物(A)及び/又は組成物(B)が、セルロース誘導体、グアー誘導体、微生物由来のガム、脂肪鎖を有さない合成増粘剤から選択される増粘剤を含有することを特徴とする請求項36に記載の組成物。

【請求項50】 増粘剤が、組成物の全重量に対して0.01~10重量%であることを特徴とする請求項49に記載の組成物。

【請求項51】 ヒトの毛髪等のケラチン繊維の染色方法において、請求項1ないし36及び40ないし50のいずれか1項に記載の染色用組成物(A)をケラチン繊維に適用し、少なくとも1つの酸化剤を含有する組成物(B)により、アルカリ性、中性もしくは酸性媒体で発色させ、該組成物(B)が請求項36ないし46及び48ないし50のいずれか1項に記載されているもので、組成物(A)の丁度使用時に添加されるか、又は中間のすすぎなしに続いて適用されることを特徴とする方法。

【請求項52】 ヒトの毛髪等のケラチン繊維の染色方法において、請求項6ないし19のいずれか1項に記載の少なくとも1つの脂肪鎖を有する増粘ポリマーを伴うか伴わないで染色に適した媒体に、少なくとも1つの酸化染料と20を越える炭素原子を有する少なくとも1つの脂肪アルコールを含有する染色用組成物を繊維に適用し、染色用組成物の丁度使用時に混合されるか、又は中間のすすぎなしに続いて適用される、請求項6ないし19のいずれか1項に記載の少なくとも1つの脂肪鎖を有する少なくとも1つの増粘ポリマーの有効量と酸化剤を含有する酸化組成物によりアルカリ性、中性又は酸性媒体で発色させることを特徴とする方法。

【請求項53】 少なくとも2つの区画を有し、その一方が請求項1ないし36及び40ないし50のいずれか1項に記載の組成物(A)を収容し、その他方が請求項36ないし46及び48ないし50のいずれか1項に記載の酸化剤を含有する組成物(B)を収容することを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維を酸化染色するための多区画染色具又は「キット」。

【請求項54】 少なくとも2つの区画を有し、その一方が、請求項6ないし19のいずれか1項に記載の少なくとも1つの脂肪鎖を有する増粘ポリマーを伴うか伴わないで、染色に適した媒体に、少なくとも1つの酸化染料と20を越える炭素原子を有する少なくとも1つの脂肪アルコールを含有する染色用組成物を収容し、その他方が、請求項6ないし19のいずれか1項に記載の少なくとも1つの脂肪鎖を有する少なくとも1つの増粘ポリマーの有効量と酸化剤を含有する酸化組成物を収容することを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維を酸化染色するための多区画染色具又は「キット」。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、染色に適した媒体に、少なくとも1つの酸化染料、少なくとも1つの脂肪鎖を有する少なくとも1つの増粘ポリマー、及び20を越える炭素原子を有する少なくとも1つの脂肪アルコールを含有する、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維を酸化染色するための組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 一般に「酸化ベース(oxidation bases)」と呼ばれている酸化染料先駆物質、特に、オルト-又はパラ-フェニレンジアミン類、オルト-又はパラ-アミノフェノール類、及び複素環ベース類を含有する染色用組成物でケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色することが知られている。酸化染料先駆物質は、酸化剤の存在下で毛髪において染色力を発揮し、着色した化合物を生じる最初は無色かわずかに着色しただけの化合物である。これらの着色した化合物の形成は「酸化ベース」それ自体の酸化縮合、又は「酸化ベース」と、酸化染色に使用される染色用組成物に一般的に存在し、特にメタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類及びメタ-ジフェノール類、及びある種の複素環化合物に代表される調色化合物又は「カップラー」との酸化縮合に起因する。

【0003】 一方では「酸化ベース」、他方では「カップラー」からなる様々な使用分子により、非常に豊富なカラーパレットを得ることが可能となる。

【0004】 毛髪への適用時に酸化染色用製品が顔や染色しようとする領域以外に流れ出ないように、それを制限するために、これまでは伝統的な増粘剤、例えば架橋ポリアクリル酸、ヒドロキシエチルセルロース、ある種のポリウレタン類、ロウ類又は適切に選択されて、それ

らが水及び／又は界面活性剤で希釈されたときにゲル化効果が生じるHLB(親水性と親油性のバランス)を有する非イオン性界面活性剤の混合物が使用されている。

【0005】しかしながら、本出願人は、上述した増粘系では、処理される毛髪に良好な美容的コンディションを付与すると同時に、良好な耐性があり、選択性が低く、良好な堅牢性の強く彩のある色調を得ることができないことを見出した。また、酸化染料(類)と従来の増粘系を含有する使用準備が整った染色用組成物では、経時的に粘度が低下しあるいは流れ落ちることなく、十分正確に適用することができないことも知見された。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】この問題に関し多くの研究を行ったところ、本出願人は、使用準備が整った染色用組成物に、少なくとも1つの脂肪鎖を有する少なくとも1つの増粘ポリマーと、20を越える炭素原子を有する少なくとも1つの脂肪アルコールを添加することにより、良好な化粧品特性を付与しつつ、天然要因(光、発汗等)又は化学的要因(シャンプー、パーマメントウェーブ処理等)に対して良好な堅牢性を有し、また選択性が低く、強くて彩りのある(輝きのある)色調を得ることができ、さらに流れ落ちることなく、よって適用部位に良好に保持される使用準備が整った酸化染色用組成物が得られることを見出した。

【0007】また本出願人は、少なくとも1つの酸化染料、少なくとも1つの脂肪鎖を有する少なくとも1つの増粘ポリマー、及び20を越える炭素原子を有する少なくとも1つの脂肪アルコールを含有する組成物が、非常に良好な保管安定性を示すことも見出した。これらの発見が本発明の基礎を形成する。

【0008】よって、本発明の主題は、染色に適した媒体に少なくとも1つの酸化染料を含有するケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の酸化染色用組成物において、少なくとも1つの脂肪鎖を有する少なくとも1つの増粘ポリマーと、20を越える炭素原子を有する少なくとも1つの脂肪アルコールをさらに含有することを特徴とする組成物にある。

【0009】また、本発明の他の主題は、染色に適した媒体に、少なくとも1つの酸化染料、少なくとも1つの脂肪鎖を有する少なくとも1つの増粘ポリマー、20を越える炭素原子を有する少なくとも1つの脂肪アルコール、及び少なくとも1つの酸化剤を含有するケラチン繊維の使用準備が整った酸化染色用組成物に関する。本発明の目的に対して、使用準備が整った組成物とは、ケラチン繊維に直ちに適用することを意図した組成物、すなわち2又はそれ以上の組成物のフレッシュな混合物から得られるか、又は使用前にそのまま保管されうる組成物を意味すると理解される。

【0010】さらに本発明は、染色に適した媒体に、少なくとも1つの脂肪鎖を有する少なくとも1つの増粘

リマーと20を越える炭素原子を有する脂肪アルコールと組合せて、少なくとも1つの酸化染料を含有する組成物(A)をケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維に適用し、組成物(A)の丁度使用時に混合されるか、又は中間のすすぎなしに続いて適用される、少なくとも1つの酸化剤を含有する組成物(B)によりアルカリ性、中性又は酸性のpHで発色させる、該繊維の酸化染色方法に関する。

【0011】またさらに本発明は、染色に適した媒体に、少なくとも1つの酸化染料と20を越える炭素原子を有する脂肪アルコールを含有する染色用組成物を繊維に適用し、これが、少なくとも1つの脂肪鎖を有する少なくとも1つの増粘ポリマーの存在下又は不存在下でなされ、染色用組成物の丁度使用時に混合されるか、又は中間のすすぎなしに続いて適用され、少なくとも1つの脂肪鎖を有する少なくとも1つの増粘ポリマーの有効量と酸化剤を含有する酸化組成物によりアルカリ性、中性又は酸性のpHで発色させることからなる、該方法の変形例に関する。

【0012】また本発明の主題は、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維を酸化染色するための多区画染色具又は「キット」ある。本発明の染色具は、少なくとも1つの酸化染料、及び少なくとも1つの脂肪鎖を有する少なくとも1つの増粘ポリマー、及び20を越える炭素原子を有する少なくとも1つの脂肪アルコールを含む第1の区画部と、酸化剤を含む第2の区画部を具備する。

【0013】一変形例において、他の染色具は、少なくとも1つの酸化染料と20を越える炭素原子を有する少なくとも1つの脂肪アルコールを含み、少なくとも1つの脂肪鎖を有する少なくとも1つの増粘ポリマーは存在しているか存在していない第1の区画部と、酸化剤と少なくとも1つの脂肪鎖を有する少なくとも1つの増粘ポリマーの有効量を含む第2の区画部を具備する。

【0014】他の変形例において、3区画染色具は、少なくとも1つの酸化染料と20を越える炭素原子を有する脂肪アルコールを含み、少なくとも1つの脂肪鎖を有する少なくとも1つの増粘ポリマーが存在しているか存在していない第1の区画部、少なくとも1つの脂肪鎖を有する少なくとも1つの増粘ポリマーを含む第2の区画部、及び酸化剤を含み、少なくとも1つの脂肪鎖を有する増粘ポリマーが存在しているか存在していない第3の区画部を具備する。しかしながら、本発明の他の特徴、側面、主題及び利点は、以下の記載及び実施例を読むことで、より明らかになるであろう。

【0015】20を越える炭素原子を有する脂肪アルコール

20を越える炭素原子を有する脂肪アルコールという表現は、20を越える炭素原子を有する、分枝状又は非分枝状で飽和又は不飽和の任意の純粋な脂肪アルコール、

又は20を越える炭素原子を有し分枝状又は非分枝状で飽和又は不飽和の純粋な脂肪アルコールを30重量%を越えて含有する任意の脂肪アルコール混合物を意味すると理解される。

【0016】本発明の脂肪アルコールの例としては、例えばベヘニルアルコール又はエルシルアルコールを挙げることができる。また、コンディア社(CONDEA)社の市販品ナフォール(NAFOL)18-22、ナフォール18-22B、ナフォール18-22C、ナフォール20+、ナフォール20-22、ナコル(NACOL)22-98、クロダ社(CRODA)のクロダシッド(CRODACID)PG3220、ヘンケル社(HENKEL)のエデナー(EDENOR)U122を挙げることができる。

【0017】20を越える炭素原子を有する脂肪アルコール類は、組成物の全重量に対して約0.01~30重量%、好ましくは約0.05~20重量%、さらに好ましくは約0.1~15重量%である。

【0018】少なくとも1つの脂肪鎖を有する増粘ポリマー

本発明の少なくとも1つの脂肪鎖を有する増粘ポリマーは、好ましくは非イオン性、アニオン性又はカチオン性のタイプである。

【0019】少なくとも1つの脂肪鎖を有するアニオン性増粘ポリマーとしては、次のものを挙げることができる：

—(I)脂肪鎖を有する少なくとも1つのアリルエーテル単位と少なくとも1つの親水性単位を含有するもので、特に該親水性単位がエチレン性不飽和アニオン性モノマーからなるもの、より好ましくはビニルカルボン酸のもの、最も好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸又はその混合物のもので、脂肪鎖を有するアリルエーテル単位は、次の式(1)：



[上式中、R'はH又はCH₃を示し、Bはエチレンオキシ基を示し、nはゼロ又は1~100の範囲の整数を表し、Rは8~30の炭素原子、好ましくは10~24、さらに好ましくは12~18の炭素原子を有するアルキル、アリールアルキル、アリール、アルキルアリール又はシクロアルキル基から選択される炭化水素基を示す]のモノマーに相当するもの。より好ましい式(I)の単位は、R'がHを示し、nが10に等しく、Rがステアリル(C₁₈)基を示す単位である。

【0020】この種のアニオン性両親媒性ポリマー(アニオン性増粘ポリマー)は、欧州特許第0216479号において記載され、乳化重合法により調製されている。

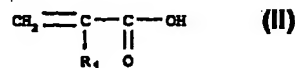
【0021】これらの脂肪鎖を有するアニオン性増粘ポリマーのなかでも、本発明においては特に、20~60重量%のアクリル酸及び/又はメタクリル酸、5~60重量%の(メタ)アクリル酸低級アルキル、2~50重量

%の式(I)の脂肪鎖を有するアリルエーテル、及び0~1重量%の架橋剤により形成されるポリマーが好ましく、架橋剤は、良く知られた共重合性ポリエチレン性不飽和モノマー、例えばフタル酸ジアリル、(メタ)アクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、ジメタクリル酸(ポリ)エチレングリコール及びメチレンビスアクリルアミドである。

【0022】後者の中でも、メタクリル酸、アクリル酸エチル、ポリエチレングリコール(10EO)ステアリルアルコールエーテル[ステアレス(Steareth)10]の架橋ターポリマー、特にアライド・コロイズ社(ALLIED COLLOIDS)からサルケア(SALCARE)SC80及びサルケアSC90なる名称で販売されているものが好ましく、これは、メタクリル酸、アクリル酸エチル及びステアレス-10-アリルエーテルの架橋ターポリマー(40/50/10)を30%含有する水性エマルジョンである。

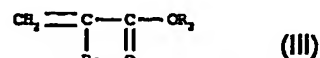
【0023】—(II) オレフィン性不飽和カルボン酸型の少なくとも1つの親水性単位と不飽和カルボン酸型の(C₁₀-C₃₀)アルキルエステルの少なくとも1つの疎水性単位を含むもの。好ましくは、これらのポリマーは、オレフィン性不飽和カルボン酸型の親水性単位が次の式(II)：

【化8】



[上式中、R₁はH又はCH₃又はC₂H₅を示す(つまり、アクリル酸、メタクリル酸又はエタクリル酸単位)]のモノマーに相当し、不飽和カルボン酸型の(C₁₀-C₃₀)アルキルエステルの疎水性単位が、次の式(II I)：

【化9】



[上式中、R₂はH又はCH₃又はC₂H₅を示す(つまり、アクリラート、メタクリラート又はエタクリラート単位)、好ましくはH(アクリラート単位)又はCH₃(メタクリラート単位)を表し、R₃はC₁₀-C₃₀、好ましくはC₁₂-C₂₂アルキル基を示す]のモノマーに相当するものから選択される。

【0024】本発明に係る不飽和カルボン酸の(C₁₀-C₃₀)アルキルエステルは、例えば、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸デシル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸ドデシル、及び対応するメタクリラート、つまりメタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸イソデシル及びメタクリル酸ドデシルを含む。この種のアニオン性ポリマーは米国特許第3915921号及び同第4509949号に記載され調製されている。

【0025】この種の脂肪鎖を有するアニオン性増粘ポ

リマーのなかでも：

(i) 本質的にアクリル酸、(ii) 上述した式(III)において、 R_2 がH又は CH_3 を示し、 R_3 が12~22の炭素原子を有するアルキル基を示すエステル、(iii) フタル酸ジアリル、(メタ)アクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、ジメタクリル酸(ポリ)エチレングリコール及びメチレンビスアクリルアミド等の良く知られた共重合性ポリエチレン性不飽和モノマーである架橋剤、を含むモノマーの混合物から形成されたポリマーが特に使用される。

【0026】この種の脂肪鎖を有するアニオン性増粘ポリマーのなかでも、95~60重量%のアクリル酸(親水性単位)、4~40重量%のアクリル酸 C_{10} - C_{30} アルキル(疎水性単位)、及び0~6重量%の架橋重合性モノマーからなるもの、又は98~96重量%のアクリル酸(親水性単位)、1~4重量%のアクリル酸 C_{10} - C_{30} アルキル(疎水性単位)、及び0.1~0.6重量%の架橋重合性モノマーからなるものが特に使用される。

【0027】上述したポリマーとして、本発明において最も好適であるものは、グッドリッチ社(GOODRICH)から商品名ペミュレン(PEMULEN)TR1、ペミュレンTR2、カルボポール(CARBOPOL)1382、より好ましくはペミュレンTR1なる名称で販売されている製品、及びS. E. P. P. I. C. 社からコーテックス(COATEX)SXなる名称で販売されている製品である。

【0028】-(III)マレイン酸無水物/ C_{30} - C_{38} - α -オレフィン/マレイン酸アルキルのターポリマー、例えばニューフェイズ・テクノロジー社(NEWPHASE TECHNOLOGIES)からパフォーマ(PERFORMA)V1608の名称で販売されている製品(マレイン酸無水物/ C_{30} - C_{38} - α -オレフィン/マレイン酸イソプロピルのコポリマー)。

【0029】-(IV)(a)約20~70重量%の α 、 β -モノエチレン性不飽和を有するカルボン酸
(b)約20~80重量%(a)とは異なる α 、 β -モノエチレン性不飽和を有する非界面活性モノマー
(c)約0.5~60重量%の非イオン性モノウレタンで、モノエチレン性不飽和を有するモノイソシアナートと一価の界面活性剤とを反応させた生成物からなるアクリル酸ターポリマー、例えば欧州特許出願公開第0173109号の、特に実施例3に記載されているもの、すなわちエトキシ化(4EO)ベヘニルアルコールのイソシアナートジメチルメタイソプロペニルベンジル/アクリル酸メチル/メタクリル酸のターポリマーの25%水性分散液。

【0030】-(V) α 、 β -モノエチレン性不飽和を有するカルボン酸、及び α 、 β -モノエチレン性不飽和を有するカルボン酸のエステル、及びオキシアルキレン化脂肪アルコール等のモノマーを含有するコポリマー。好まし

くは、これらの化合物は、モノマーとして、 α 、 β -モノエチレン性不飽和を有するカルボン酸エステルと C_1 - C_4 アルコールをさらに含有する。この種の化合物の例として、オキシアルキレン化メタクリル酸ステアрил/アクリル酸エチル/メタクリル酸のターポリマーであり、ローム・アンド・ハース社(Rohm & Haas)から販売されているアキュリン(ACULYN)22を挙げることができる。

【0031】本発明で使用される非イオン性の脂肪鎖を有する増粘ポリマーは、好ましくは次のものから選択される。

-(1)少なくとも1つの脂肪鎖を有する基で変性されたセルロース類；例としては、

- アルキル、アリールアルキル又はアルキルアリール基又はその混合物のような少なくとも1つの脂肪鎖を有する基で変性されたヒドロキシエチルセルロース類で、アルキル基が好ましくは C_8 - C_{22} であるもの、例えばアクアロン(AQUALON)社から販売されている製品ナトロゾール(NATROSOL)・プラス・グレード330CS(C_{16} アルキル)、又はベロール・ノーベル(BEROL NOBEL)社から販売されている製品ベルモコル(BERMOCOLL)EHM100、

- アルキルフェノール基のポリアルキレングリコールエーテルで変性されたもの、例えばアメルコル(AMERCOL)社のアメルセル(AMERCELL)ポリマーHM-1500なる製品(ノニルフェニルのポリエチレングリコール(15)エーテル)、が挙げられる。

【0032】-(2)少なくとも1つの脂肪鎖を有する基で変性されたヒドロキシプロピルグアール類、例えばランペルーチ(LAMBERTI)社から販売されている製品エサフロア(ESAFLO)HM22(C_{22} アルキル鎖)、ローンブーラン社(RHONE POURENC)から販売されている製品RE210-18(C_{14} アルキル鎖)及びRE205-1(C_{20} アルキル鎖)。

-(3)脂肪鎖を有する疎水性モノマーとビニルピロリドンのコポリマー；例としては、

- I. S. P. 社から販売されている製品アンタロン(ANTARON)V216又はガネックス(GANEX)V216(ビニルピロリドン/ヘキサデセンのコポリマー)

- I. S. P. 社から販売されている製品アンタロンV220又はガネックスV220(ビニルピロリドン/エイコセンコポリマー)。

【0033】-(4)アクリル酸又はメタクリル酸 C_1 - C_6 アルキルと少なくとも1つの脂肪鎖を含む両親媒性モノマーのコポリマー、例えばゴールドシュミット社(GOLDSCHMIDT)からアンティル(ANTIL)208なる名称で販売されているオキシエチレン化アクリル酸ステアрил/メタクリル酸メチルのコポリマー。

-(5)親水性メタクリレート又はアクリレートと少なくとも1つの脂肪鎖を有する疎水性モノマーのコポリマ

一、例えばメタクリル酸ポリエチレングリコール/メタクリル酸ラウリルのコポリマー。

【0034】一(6)脂肪族鎖単独で、及び/又は脂環式及び/又は芳香族鎖であってもよく、疎水性配列と、ポリオキシエチレン化された性質を多くの場合有する親水性配列との両方をその鎖の中に含むポリエーテル-ポリウレタン類。

一(7)少なくとも1つの脂肪族鎖を有するアミノプラステエーテル骨格を含有するポリマー、例えばスドー・ケミー社(SUD CHEMIE)から提供されている化合物ピュア・シックス(PURE THIX)。

【0035】好ましくは、ポリエーテル-ポリウレタン類は、親水性配列により離間した、6~30の炭素原子を有する少なくとも2つの親油性炭化水素鎖を含有し、該炭化水素鎖は、鎖、すなわち親水性配列の端部の鎖にペンダント可能である。特に一又は複数のペンダント鎖を考えることもできる。さらに、ポリマーは親水性鎖の一端又は両端に炭化水素を含有してもよい。

【0036】ポリエーテル-ポリウレタン類はポリブロック、特にトリブロックの形態であってよい。疎水性配列は鎖の各末端(例えば：中心に親水性配列を有するトリブロックコポリマー)、又は鎖内部と末端の両方に分散して(例えば、ポリブロックコポリマー)いてもよい。これら同様のポリマーはグラフト単位の形態であってよく、又は星型であってよい。

【0037】脂肪族鎖を有する非イオン性ポリエーテル-ポリウレタン類は、その親水性配列が50~1000のオキシエチレン化基を有するポリオキシエチレン化鎖であるトリブロックコポリマーであってよい。非イオン性ポリエーテル-ポリウレタン類は、親水性配列の間にウレタン結合を含み、これが名称の由来となる。さらに広義には、親水性配列が他の化学結合により親油性配列に結合しているものが、脂肪族鎖を有する非イオン性ポリエーテル-ポリウレタン類に含まれる。

【0038】本発明で使用可能な脂肪族鎖を有する非イオン性ポリエーテル-ポリウレタン類の例として、レオックス社(RHEOX)から販売されている尿素官能基を有するレオラート(Rheolate) 205、又はレオラート208、204又は212、並びにローム・アンド・ハース社からのアクリソール(Acrysol) RM184、アキュリン44及びアキュリン46[アキュリン46は、マルトデキストリン(4%)と水(81%)のマトリックス中に、150又は180モルのエチレンオキシドを含有するポリエチレングリコール、ステアリアルアルコール及びメチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアナート)(SMDI)を15重量%含む重縮合物であり；アキュリン44は、プロピレングリコール(39%)と水(26%)のマトリックス中に、150又は180モルのエチレンオキシドを含有するポリエチレングリコール、デシルアルコール及びメチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアナート)(SMD

I)を35重量%含む重縮合物である]を使用することができる。

【0039】また、アクゾ社(AKZO)からの、 C_{18} アルキル鎖を有する製品エルファコス(ELFACOS) T212、及び C_{12-14} アルキル鎖を有する製品エルファコスT210を挙げることができる。さらに、水中に20%の乾燥物質含有量で販売されており、ウレタン結合を有し、 C_{20} アルキル鎖を有するローム・アンド・ハース社からの製品DW1206Bを使用することもできる。

【0040】またさらにこれらのポリマーが水又は水性媒体に溶解又は分散したものをを使用することもできる。このようなポリマーの例としては、レオックス社から販売されているレオラート255、レオラート278及びレオラート244を挙げることができる。また、ローム・アンド・ハース社から提供されている製品DW1206F及びDW1206Jを使用することもできる。本発明で使用可能なポリエーテル-ポリウレタン類は、特にG. Fonnum, J. Bakke及びFk. Hansenによる文献-Colloid Polym. Sci 271, 380, 389(1993)に記載されているものである。

【0041】本発明で使用される脂肪族鎖を有するカチオン性の増粘ポリマーは、第4級化セルロース誘導体及び非環式アミン含有側鎖基を有するポリアクリレート類から好ましく選択される。第4級化セルロース誘導体は、特に、

一少なくとも1つの脂肪族鎖を有する基、例えば少なくとも8つの炭素原子を有するアルキルアリール、アリールアルキル又はアルキル基、又はそれらの混合物で変性された第4級化セルロース類、

一少なくとも1つの脂肪族鎖を有する基、例えば少なくとも8つの炭素原子を有するアルキルアリール、アリールアルキル又はアルキル基、又はそれらの混合物で変性された第4級化ヒドロキシエチルセルロース類、である。上述した第4級化セルロース類又はヒドロキシセルロース類に担持されるアルキル基は、好ましくは8~30の炭素原子を有する。アリール基は、好ましくはフェニル、ベンジル、ナフチル又はアントリル基を示す。

【0042】 C_8-C_{30} 脂肪族鎖を有する第4級化アルキルヒドロキシエチルセルロースの例としては、アメルコール社から販売されている製品であるクアトリソフト(QUATRISOFT) LM200、クアトリソフトLM-X529-18-A、クアトリソフトLM-X529-18B(C_{12} アルキル)及びクアトリソフトLM-X529-8(C_{18} アルキル)、及びクロダ社(CRODA)から販売されている製品であるクロダセル(CRODACEL) QM、クロダセルQL(C_{12} アルキル)及びクロダセルQS(C_{18} アルキル)を挙げることができる。

【0043】アミン含有側鎖基を有するポリアクリレート類は、第4級化されていてもいなくてもよく、例えばステアレス-20[ポリオキシエチレン化ステアリアルアル

コール(20)]タイプの疎水性基を含有する。アミン含有側鎖基を有するポリアクリレート類の例としては、ナショナル・スターチ社(NATIONAL STARCH)のポリマー8781-121B又は9492-103を挙げることができる。

【0044】本発明の酸化染色用組成物では、非イオン性の脂肪鎖を有する増粘ポリマーが好ましく使用される。アニオン性、非イオン性又はカチオン性の脂肪鎖を有する増粘ポリマーは、染色用組成物の全重量に対して約0.01~10重量%の範囲で変わり得る量で、好ましく使用される。より好ましくは、この量は約0.1~5重量%と変わる。

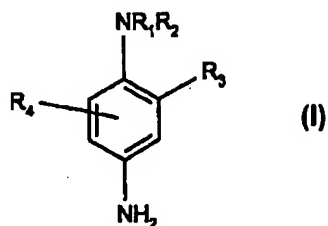
【0045】酸化染料

本発明で使用可能な酸化染料は、酸化ベース及び/又はカップラーから選択される。好ましくは、本発明の組成物は少なくとも1つの酸化ベースを含有する。本発明で使用可能な酸化ベースは、酸化染色において従来より公知のものから選択され、特にオルト-及びパラ-フェニレンジアミン類、複ベース類、オルト-及びパラ-アミノフェノール類、以下の複素環ベース類、並びにそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

【0046】特に次のものを挙げることができる：

-(I)次の式(I)：

【化10】



[上式中：R₁は、4'-アミノフェニル基、フェニル基、窒素含有基で置換されたC₁-C₄アルキル基、(C₁-C₄)アルコキシ(C₁-C₄)アルキル基、ポリヒドロキシ(C₂-C₄)アルキル基、モノヒドロキシ(C₁-C₄アルキル)基、C₁-C₄アルキル基又は水素原子を表し；R₂は、窒素含有基で置換されたC₁-C₄アルキル基、(C₁-C₄)アルコキシ(C₁-C₄)アルキル基、ポリヒドロキシ(C₂-C₄)アルキル基、モノヒドロキシ(C₁-C₄アルキル)基、C₁-C₄アルキル基又は水素原子を表し；R₁とR₂は、一又は複数のアルキル、ヒドロキシル又はウレイド基で置換されていてもよい5-又は6員の窒素含有複素環を、それらを担持する窒素原子と共に形成可能であり；R₃は、カルバモイルアミノ(C₁-C₄アルコキシ)基、メシルアミノ(C₁-C₄アルコキシ)基、アセチルアミノ(C₁-C₄アルコキシ)基、ヒドロキシ(C₁-C₄アルコキシ)基、又はモノヒドロキシ(C₁-C₄アルキル)基、カルボキシル基、スルホ基、C₁-C₄アルキル基、塩素原子等のハロゲン原子又は水素原子を表し；R₄は、水素又はハロ

ゲン原子又はC₁-C₄アルキル基を表す]のパラ-フェニレンジアミン類及びそれらの酸付加塩類。

【0047】上述した式(I)の窒素含有基として、特に、アミノ、モノ(C₁-C₄)アルキルアミノ、(C₁-C₄)ジアルキルアミノ、(C₁-C₄)トリアルキルアミノ、モノヒドロキシ(C₁-C₄)アルキルアミノ、イミダゾリウム及びアンモニウム基を挙げることができる。

【0048】上述した式(I)のパラ-フェニレンジアミン類としては、特に、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トルイレンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジプロピル-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノ-N,N-ジエチル-3-メチルアニリン、N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、4-N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルアニリン、4-N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-クロロアニリン、2-β-ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、2-フルオロ-パラ-フェニレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、N-(β-ヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-3-メチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-(エチル-β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(β,γ-ジヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(4'-アミノフェニル)-パラ-フェニレンジアミン、N-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、2-β-アセチルアミノエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、N-(β-メトキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、2-メチル-1-N-β-ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

【0049】上述した式(I)のパラ-フェニレンジアミン類の中でも、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トルイレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン及びそれらの酸付加塩類が特に好ましい。

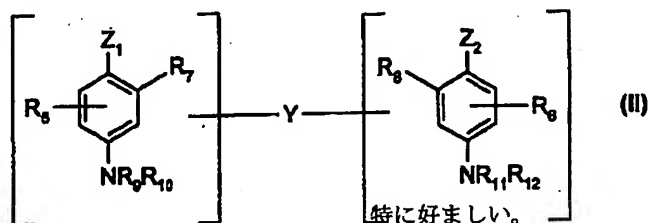
【0050】-(II)本発明において「複ベース類(double bases)」とは、アミノ及び/又はヒドロキシル基を

担持した少なくとも2つの芳香環を有する化合物を意味すると理解されるものである。

【0051】本発明の染色用組成物において酸化ベース

として使用可能な複ベース類としては、特に、次の式(I I)：

【化11】



[上式中：

— Z_1 及び Z_2 は同一でも異なってもよく、結合手Y又は C_1-C_4 アルキル基で置換されていてもよいヒドロキシル又は $-NH_2$ 基を表し；— 結合手Yは、—又は複数のヒドロキシル又は C_1-C_6 アルコキシ基で置換されていてもよく、酸素、硫黄又は窒素原子等の—又は複数のヘテロ原子及び／又は—又は複数の窒素含有基が挿入されるか又はこれを末端に有していてもよい、1~14の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキレン鎖を表し；

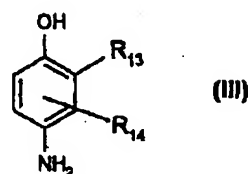
— R_9 及び R_{10} は、水素又はハロゲン原子、 C_1-C_4 アルキル基、モノヒドロキシ(C_1-C_4 アルキル)基、ポリヒドロキシ(C_2-C_4 アルキル)基、アミノ(C_1-C_4 アルキル)基又は結合手Yを表し；

— R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 及び R_{12} は同一でも異なってもよく、水素原子、結合手Y又は C_1-C_4 アルキル基を表し；分子当たりただ一の結合手Yを有すると理解されるもの]に相当する化合物及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。上述した式(I I)の窒素含有基として、特に、アミノ、モノ(C_1-C_4)アルキルアミノ、(C_1-C_4)ジアルキルアミノ、(C_1-C_4)トリアルキルアミノ、モノヒドロキシ(C_1-C_4)アルキルアミノ、イミダゾリニウム及びアンモニウム基を挙げることができる。

【0052】上述した式(I I)の複ベース類としては、特に、N,N'-ビス(β -ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)-1,3-ジアミノプロパノール、N,N'-ビス(β -ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)エチレンジアミン、N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(β -ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(エチル)-N,N'-ビス(4'-アミノ-3'-メチルフェニル)エチレンジアミン、1,8-ビス(2,5-ジアミノフェノキシ)-3,5-ジオキサオクタン、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。これら式(I I)の複ベース類の中でも、N,N'-ビス(β -ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)-1,3-ジアミノプロパノール、1,8-ビス(2,5-ジアミノフェノキシ)-3,5-ジオキサオクタン、又はそれらの酸付加塩類の一つが

【0053】-(I I I)次の式(I I I)：

【化12】



[上式中： R_{13} は、水素原子、フッ素等のハロゲン原子、 C_1-C_4 アルキル、モノヒドロキシ(C_1-C_4 アルキル)、(C_1-C_4)アルコキシ(C_1-C_4)アルキル又はアミノ(C_1-C_4 アルキル)又はヒドロキシ(C_1-C_4)アルキルアミノ(C_1-C_4 アルキル)基を表し、 R_{14} は、水素原子又はフッ素等のハロゲン原子、 C_1-C_4 アルキル、モノヒドロキシ(C_1-C_4 アルキル)、ポリヒドロキシ(C_2-C_4 アルキル)、アミノ(C_1-C_4 アルキル)、シアノ(C_1-C_4 アルキル)又は(C_1-C_4)アルコキシ(C_1-C_4)アルキル基を表す]に相当するパラ-アミノフェノール類、及びそれらの酸付加塩類。

【0054】上述した式(I I I)のパラ-アミノフェノール類としては、特に、パラ-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-3-フルオロフェノール、4-アミノ-3-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-2-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メトキシメチルフェノール、4-アミノ-2-アミノメチルフェノール、4-アミノ-2-(β -ヒドロキシエチルアミノメチル)フェノール、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

【0055】-(I V)本発明における酸化ベースとして使用可能なオルト-アミノフェノール類は、特に、2-アミノフェノール、2-アミノ-1-ヒドロキシ-5-メチルベンゼン、2-アミノ-1-ヒドロキシ-6-メチルベンゼン、5-アセトアミド-2-アミノフェノール、及びそれらの酸付加塩類から選択される。

【0056】-(V)本発明の染色組成物において酸化ベースとして使用可能な複素環ベース類としては、特に、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラゾール誘導体、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

【0057】ピリジン誘導体としては、特に、例えば英国特許第1026978号及び英国特許第1153196号に記載されている化合物、例えば2,5-ジアミノピリジン、2-(4-メトキシフェニル)アミノ-3-アミノピリジン、2,3-ジアミノ-6-メトキシピリジン、2-(β -メトキシエチル)アミノ-3-アミノ-6-メトキシピリジン、3,4-ジアミノピリジン、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

【0058】ピリミジン誘導体としては、特に、例えば独国特許第2359399号又は日本国特許第88-169571号及び日本国特許第91-10659号又は国際公開第96/15765号に記載されている化合物、例えば2,4,5,6-テトラアミノピリミジン、4-ヒドロキシ-2,5,6-トリアミノピリミジン、2-ヒドロキシ-4,5,6-トリアミノピリミジン、2,4-ジヒドロキシ-5,6-ジアミノピリミジン、2,5,6-トリアミノピリミジンを挙げることができ、また仏国特許公開第2750048号に記載されているようなピラゾロピリミジン誘導体、例えば、ピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3,7-ジアミン；2,5-ジメチルピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3,7-ジアミン；ピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3,5-ジアミン；2,7-ジメチルピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3,5-ジアミン；3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-7-オール；3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-5-オール；2-(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-7-イルアミノ)エタノール；2-(7-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3-イルアミノ)エタノール；2-[(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-7-イル)(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール；2-[(7-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3-イル)(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール；5,6-ジメチルピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3,7-ジアミン；2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3,7-ジアミン；2,5,N7,N7-テトラメチルピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3,7-ジアミン；3-アミノ-5-メチル-7-イミダゾリルプロピルアミノピラゾロ[1,5-a]ピリミジン；及びそれらの付加塩類、及び互変異性平衡が存在する場合にはそれらの互変異性体及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

【0059】ピラゾール誘導体としては、特に、独国特許第3843892号、独国特許第4133957号及び国際公開第94/08969号、国際公開第94/08970号、仏国特許公開第2733749号及び独国特許第19543988号に記載されている化合物、例えば4,5-ジアミノ-1-メチルピラゾール、3,4-ジアミノピラゾール、4,5-ジアミノ-1-(4'-クロロベンジル)ピラゾール、4,5-ジアミノ-1,3-ジメチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-メチル-1-フェニルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-メチル-3-フェニルピラゾール、4-アミノ-1,3-ジメチル-5-ヒドロジノピラゾール、1-ベンジル-4,5-ジアミノ-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-tert-ブチル-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-tert-ブチル-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-(β -ヒドロキシエチル)-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-(β -ヒドロキシエチル)ピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-(4'-メトキシフェニル)ピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-ヒドロキシメチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-ヒドロキシメチル-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-ヒドロキシメチル-1-イソプロピルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-メチル-1-イソプロピルピラゾール、4-アミノ-5-(2'-アミノエチル)アミノ-1,3-ジメチルピラゾール、3,4,5-トリアミノピラゾール、1-メチル-3,4,5-トリアミノピラゾール、3,5-ジアミノ-1-メチル-4-メチルアミノピラゾール、3,5-ジアミノ-4-(β -ヒドロキシエチル)アミノ-1-メチルピラゾール、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

【0060】本発明において、酸化ベース類は、好ましくは、組成物の全重量に対して約0.0005~12重量%、より好ましくはこの重量に対して約0.005~8重量%を占める。

【0061】本発明の染色用組成物に使用可能なカップラーは酸化染色組成物において従来より使用されているもの、つまり、メタ-アミノフェノール類、メタ-フェニレンジアミン類、メタ-ジフェノール類、ナフトール及び複素環カップラー、例えばインドール誘導体、インドリン誘導体、セサモール及びその誘導体、ピリジン誘導体、ピラゾロトリアゾール誘導体、ピラズロン類、インダゾール類、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類、ベンゾオキサゾール類、1,3-ベンゾジオキサゾール類、キノリン類及びその酸付加塩類である。

【0062】これらのカップラーは、特に、2,4-ジアミノ-1-(β -ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2-メチル-5-アミノフェノール、5-N-(β -ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルフェノール、3-アミノフェノール、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、4-クロロ-1,3-ジヒドロキシベンゼン、2-アミノ-4-(β -ヒドロキシエチルアミノ)-1-メトキシベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、1,3-ビス(2,4-ジアミノフェノキシ)プロパン、セサモール、1-アミノ-2-メトキシ-4,5-メチレンジオキシベンゼン、 α -ナフトール、6-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-N-メチルインドール、6-ヒドロキシインドリン、2,6-ジヒドロキシ-4-メチルピリジン、1-H-3-メチルピラゾール-5-オン、1-フェニル-3-メチルピラゾール-5-オン、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、3,6-ジメチルピラ

ゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール、2, 6-ジメチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール、及びその酸付加塩類から選択される。

【0063】これらのカップラーは、存在する場合は、好ましくは、組成物の全重量に対して約0.0001～10重量%、より好ましくは約0.005～5重量%を占める。

【0064】一般に、酸化ベース及びカップラーの酸付加塩類は、特に、塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類及び酒石酸塩類、乳酸塩類及び酢酸塩類から選択される。

【0065】本発明の組成物は、光沢に富んだ色調にするために、上述した酸化染料に加えて、直接染料をさらに含有してもよい。これらの直接染料は、特に中性、カチオン性又はアニオン性のニトロ、アゾ及びアントラキノ染料から選択され、組成物の全重量に対して約0.001～20重量%、好ましくは0.01～10重量%の割合である。

【0066】また、本発明の使用準備が整った組成物において、組成物(A)及び/又は組成物(B)は、少なくとも1つのカチオン性又は両性の直接付着ポリマー(substantive polymer)を含有する。

カチオン性ポリマー

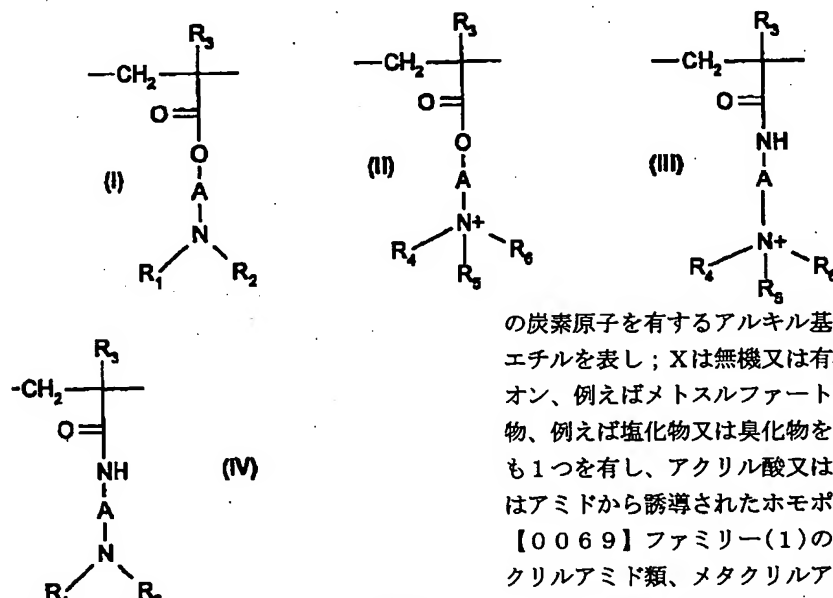
本発明において、「カチオン性ポリマー」という表現

は、カチオン基及び/又はカチオン基にイオン化され得る基を含有する任意のポリマーを示す。本発明で使用可能なカチオン性ポリマーは、毛髪美容特性を改善するために、既にそれ自体公知のもの全て、すなわち特に、欧州特許公開第337354号、及び仏国特許第2270846号、同2383660号、同2598611号、同2470596号及び同2519863号に記載されているものから選択することができる。

【0067】好ましいカチオン性ポリマーは、主ポリマー鎖の一部を形成するか、又はそこに直接結合した側鎖置換基により担持され得る、第1級、第2級、第3級及び/又は第4級アミノ基を有するユニットを含有するものから選択される。使用されるカチオン性ポリマーは、一般的に約500～5×10⁶、好ましくは約10³～3×10⁶の数平均分子量を有する。カチオン性ポリマーとして、より詳細にはポリアミン、ポリアミノアミド及び第4級ポリアンモニウム型のポリマーを挙げることができる。それらは既知の製品である。それらは特に、仏国特許第2505348号又は同2542997号に記載されている。前記ポリマーの中でも、次のものを挙げることができる：

【0068】(1) 次の式(I)、(II)、(III)又は(IV)：

【化13】



【上式中：R₃は同一でも異なってもよく、水素原子又はCH₃基を示し；Aは同一でも異なってもよく、直鎖状又は分枝状で、1～6の炭素原子、好ましくは2又は3の炭素原子のアルキル基、又は1～4の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基を示し；R₄、R₅、R₆は同一でも異なってもよく、1～18の炭素原子を有するアルキル基又はベンジル基、好ましくは1～6の炭素原子を有するアルキル基を示し；R₁及びR₂は同一でも異なってもよく、水素又は1～6

の炭素原子を有するアルキル基、好ましくはメチル又はエチルを表し；Xは無機又は有機酸から誘導されたアニオン、例えばメトスルファートアニオン又はハロゲン化物、例えば塩化物又は臭化物を示す]の単位の少なくとも1つを有し、アクリル酸又はメタクリル酸エステル又はアミドから誘導されたホモポリマー又はコポリマー。

【0069】ファミリー(1)のポリマーは、さらに、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ジアセトンアクリルアミド類、窒素上に低級(C₁～C₄)アルキルが置換されたメタクリルアミド類とアクリルアミド類、アクリル酸又はメタクリル酸又はそのエステル、ビニルラクタム、例えばビニルピロリドン又はビニルカプロラクタム、ビニルエステルのファミリーから選択されるモノマーから誘導される一又は複数の単位を含んでもよい。

【0070】しかして、ファミリー(1)のこれらのポリマーとしては次のものを挙げることができる：

— 硫酸ジメチル又はジメチルハライドで第4級化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチルとアクリルアミドのコポリマー、例えばハーキュレス社(HERCULES)からハーコフロック(HERCOFLOC)の名称で販売されているもの、

— 例えば欧州特許出願公開第080976号に記載され、チバガイギー社(CIBA GEIGY)からビナクアット(BIN A QUAT) P100の名称で販売されている、アクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドのコポリマー、

— ハーキュレス社からレテン(RETEN)なる名称で販売されているアクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメトスルファートのコポリマー、

— ビニルピロリドン/アクリル酸又はメタクリル酸ジアルキルアミノアルキルのコポリマーで第4級化等されていてもよいもの、例えばISP社から「ガフクアット(GAFQUAT)」なる名称で販売されている製品、例えば「ガフクアット734」又は「ガフクアット755」、あるいは「コポリマー845、958及び937」と呼ばれている製品。これらのポリマーは仏国特許第2077143号及び同第2393573号に詳細に記載されている、

— メタクリル酸ジメチルアミノエチル/ビニルカプロラクタム/ビニルピロリドンのターポリマー、例えばISP社からガフィックス(GAFFIX) VC713なる名称で販売されている製品、

— 特にISP社からスタイルゼ(STYLEZE) CC10なる名称で市販されているビニルピロリドン/メタクリルアミドプロピルジメチルアミンのコポリマー、

— 及びISP社から「ガフクアットHS100」の名称で販売されている製品のような、第4級化ビニルピロリドン/ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドのコポリマー。

【0071】(2) 仏国特許第1492597号に記載された第4級アンモニウム基を有するセルロースエーテル誘導体、特にユニオン・カーバイド社(Union Carbide Corporation)から「JR」(JR400、JR125、JR30M)又は「LR」(LR400、LR30M)なる名称で市販されているポリマー。これらのポリマーはまたCTFA辞典においてトリメチルアンモニウム基により置換されたエポキシドと反応したヒドロキシエチルセルロース第4級アンモニウムとして定義されている。

【0072】(3) 第4級アンモニウム水溶性モノマーがグラフトしたセルロース誘導体又はセルロースコポリマーのようなカチオン性セルロース誘導体で、米国特許第4131576号に特に記載されているもの、例えば、特にメタクリロイルエチルトリメチルアンモニウム、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム又はジメチルジアルキルアンモニウム塩がグラフトしたヒ

ドロキシメチル、ヒドロキシエチル又はヒドロキシプロピルセルロースのようなヒドロキシアリルセルロース。この定義に対応する市販品は特にナショナル・スターチ社から「セルクアット(Celquat) L200」及び「セルクアットH100」なる名称で販売されている製品である。

【0073】(4) より詳細には米国特許第3589578号及び同第4031307号に記載されたカチオン性多糖類、例えばカチオン性トリアルキルアンモニウム基を含むグアーガム。2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウム塩(例えば塩化物)で変性されたグアーガムが例えば使用される。このような製品は、特にメイホール(MEYHALL)社からジャガー(JAGUAR) C13S、ジャガーC15、ジャガーC17又はジャガーC162なる商品名で市販されている。

【0074】(5) 酸素、硫黄又は窒素原子あるいは芳香環又は複素環が挿入されていてもよい、直鎖状又は分枝状鎖を有する二価のアルキレン又はヒドロキシアリル基と、ピペラジニル単位からなるポリマー、並びにこれらのポリマーの酸化及び/又は第4級化生成物。このようなポリマーは、特に、仏国特許第2162025号及び同第2280361号に記載されている。

【0075】(6) 特に、酸化合物とポリアミンの重縮合により調製される水溶性ポリアミノアミド類；これらのポリアミノアミド類は、エピハロヒドリン、ジエポキシド、二無水物、不飽和の二無水物、二不飽和誘導体、ビスハロヒドリン、ビスアゼチジニウム(bisazetidiniu m)、ビスハロアシルジアミン、アルキルビスハライド等、もしくは、ビスハロヒドリン、ビスアゼチジニウム、ビスハロアシルジアミン、アルキルビスハライド、エピハロヒドリン、ジエポキシド又は二不飽和誘導体に対して反応性である二官能化合物の反応の結果生じるオリゴマーで架橋され得；架橋剤は、ポリアミノアミドの1アミン基当たり0.025~0.35モルの範囲の割合で使用され；これらのポリアミノアミド類は、アルキル化されるか、それらが一又は複数の第3級アミン官能基を含む場合には第4級化され得る。このようなポリマーは、特に仏国特許第2252840号及び同第2368508号に記載されている。

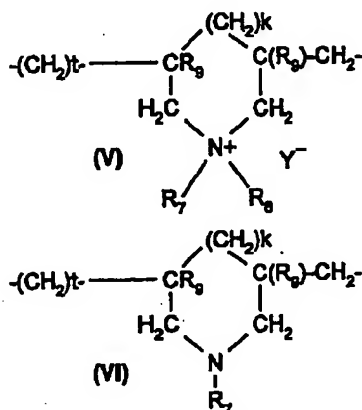
【0076】(7) ポリカルボン酸とポリアルキレンポリアミンを縮合させ、続いて二官能剤でアルキル化して得られるポリアミノアミド誘導体。例えば、アルキル基が1~4の炭素原子を含み、好ましくはメチル、エチル又はプロピルを示す、アジピン酸-ジアルキルアミノヒドロキシアリルジアルキレントリアミンのポリマーを挙げることができる。このようなポリマーは、特に仏国特許第1583363号に記載されている。これらの誘導体として、特にサンド(Sandoz)社から「カルタレチン(Cartaretine) F、F4又はF8」の名称で販売されている、アジピン酸/ジメチルアミノヒドロキシプロピル

／ジエチレントリアミンのポリマーを挙げることができる。

【0077】(8) 3～8の炭素原子を有する、飽和した脂肪族のジカルボン酸及びジグリコール酸から選択されるジカルボン酸と、少なくとも1つの第2級アミン基と2つの第1級アミン基を含有するポリアルキレンポリアミンとを反応させて得られるポリマー。ポリアルキレンポリアミンとジカルボン酸のモル比は、0.8:1～1.4:1であり；そこから得られるポリアミノアミドは、ポリアミノアミドの第2級アミンに対して、0.5:1～1.8:1のモル比のエピクロロヒドリンと反応させたものである。このようなポリマーは、特に米国特許第3227615号及び同第2961347号に記載されている。このタイプのポリマーは、特に、ハーキュレス社から「ハーコセット(Hercosett)57」の名称で、あるいはアジピン酸／エポキシプロピル／ジエチレントリアミンのコポリマーの場合は、ハーキュレス社から「デルセット(Delsette)101」又は「PD170」の名称で市販されている。

【0078】(9) アルキルジアリルアミン又はジアリルジアリルアンモニウムのシクロホモポリマー、例えば、次の式(V)又は(VI)：

【化14】

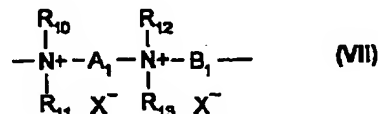


〔上式中、k及びtは0又は1であり、k+tの合計は1であり；R₉は、水素原子又はメチル基を示し；R₇及びR₈は互いに独立して、1～22の炭素原子を有するアルキル基、アルキル基が好ましくは1～5の炭素原子を有するヒドロキシアリル基、又は低級(C₁-C₄)アミドアルキル基を示すか、又はR₇及びR₈は、それらが結合している窒素原子と共同して、複素環基、例えばピペリジニル又はモルホリニルを示してもよく；R₇とR₈は互いに独立して、好ましくは1～4の炭素原子を有するアルキル基を示し；Y⁻はアニオン、例えば臭化物、塩化物、アセタート、ボラート、シトラート、タートラート、ビスルファート、二亜硫酸塩、スルファート又はホスファートである〕に相当する単位を、鎖の主な構成要素として含むホモポリマー又はコポリマー。これらのポリマーは、特に、仏国特許第2

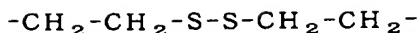
080759号、及びその追加特許証第2190406号に記載されている。上述したポリマーとしては、より詳細にはカルゴン社(Calgon)から「メルクアット(Merquat)100」の名称で販売されているジメチルジアリルアンモニウムクロリドのホモポリマー(及びその低重量平均分子量のホモログ)、及び「メルクアット550」の名称で市販されているジアリルジメチルアンモニウムクロリドとアクリルアミドのコポリマーを挙げることができる。

【0079】(10) 次の式：

【化15】



〔上式(VII)中、R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は同一でも異なってもよく、1～20の炭素原子を有する脂肪族、脂環式又はアリール脂肪族基、もしくは低級ヒドロキシアリル脂肪族基を示すか、又はR₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は、共同して又は別々に、それらが結合する窒素原子と共に、窒素以外の第2のヘテロ原子を含有していてもよい複素環を形成するか、又はR₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は、R₁₄がアルキレンで、Dが第4級アンモニウム基である、-CO-O-R₁₄-D又は-CO-NH-R₁₄-D基又はニトリル、エステル、アシル、アミド基で置換される、直鎖状又は分枝状のC₁-C₆アルキル基を示し；A₁及びB₁は、スルホキッド、スルホン、ジスルフィド、アミノ、アルキルアミノ、ヒドロキシル、第4級アンモニウム、ウレイド、アミド又はエステル基、又は一又は複数の酸素又は硫黄原子、又は一又は複数の芳香環が主鎖に挿入、又は結合されて含有されていてもよく、直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和であってよい、2～20の炭素原子を有するポリメチレン基を表し、X⁻は、無機酸又は有機酸から誘導されるアニオンを示し；A₁、R₁₀及びR₁₂は、それらが結合する2つの窒素原子と共にピペラジニル環を形成可能で；A₁が飽和又は不飽和で直鎖状又は分枝状のアルキレン又はヒドロキシアリル基を示す場合は、B₁はさらに-(CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n-基を示し、ここでDは：
a) 式：-O-Z-O-のグリコール残基〔該式中、Zは、直鎖状又は分枝状の炭化水素基、又は次の式：
-(CH₂-CH₂-O)_x-CH₂-CH₂-
-[CH₂-CH(CH₃)-O]_y-CH₂-CH(CH₃)-
(上式中、x及びyは、定まった一つの重合度を表す1～4の整数を示すか、あるいは、平均重合度を表す1～4の任意の数を示す)の一つに相当する基を示す〕；
b) ジニ級ジアミン残基、例えばピペラジニル誘導体；
c) 式：-NH-Y-NH-のジニ級ジアミン残基〔上式中、Yは、次の式：



で示される二価の基、又は直鎖状又は分枝状の炭化水素基を示す]；

d)式：-NH-CO-NH-のウレイレン基；

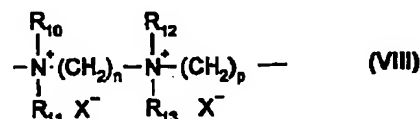
を示す)に相当する繰り返し単位を含有する第4級ジアンモニウムポリマー。好ましくは、X⁻はアニオン、例えば塩化物又は臭化物である。

【0080】これらのポリマーは、一般的に1000～100000の数平均分子量を有する。この種のポリマーは、特に、仏国特許第2320330号、同第2270846号、同第2316271号、同第2336434号及び同第2413907号、及び米国特許第2273780号、同第2375853号、同第2388614号、同第2454547号、同第3206462号、同第2261002号、同第2271378号、同第3874870号、同第4001432号、同第3929990号、同第3966904号、同第4005193

号、同第4025617号、同第4025627号、同第4025653号、同第4026945号、及び同第4027020号に記載されている。

【0081】さらに詳細には、次の式(VIII)：

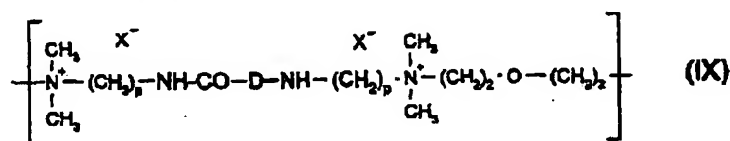
【化16】



【上式中、R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は同一でも異なってもよく、約1～4の炭素原子を有するアルキル又はヒドロキシアルキル基を示し、n及びpは約2～20の範囲の整数であり、X⁻は無機酸又は有機酸から誘導されるアニオンである】に相当する繰り返し単位からなるポリマーを使用することができる。

【0082】(11) 次の式(IX)：

【化17】



【上式中、pは約1～6の間で変化する整数であり、Dはゼロであるか、又はrが4又は7の数を示す-(CH₂)_r-CO-基を表すことができ、X⁻はアニオンである】の繰り返し単位からなる第4級ポリアンモニウムポリマー。このようなポリマーは、米国特許第4157388号、同4702906号、同4719282号に記載されている方法に従い調製することができる。それらは特に、欧州特許公開第122324号に記載されている。このようなものとしては、例えば、ミラノール社(Miranol)から販売されている「ミラポール(Mirapol)A15」、「ミラポールAD1」、「ミラポールAZ1」及び「ミラポール175」を挙げることができる。

【0083】(12) 第4級ビニルピロリドン及びビニルイミダゾールポリマー、例えば、B. A. S. F. 社からルビクアット(Luviquat)FC905、FC550及びFC370の名称で市販されている製品。

【0084】(13) CTFA辞典で「ポリエチレングリコール(15)獣脂ポリアミン」なる名称で呼ばれている、ヘンケル社(Henkel)市販のポリクアート(Polyquart)Hのようなポリアミン類。

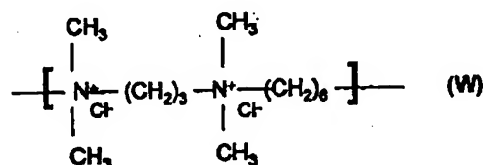
【0085】(14) メタクリロイルオキシ(C₁-C₄アルキル)トリ(C₁-C₄アルキル)アンモニウム塩の架橋したポリマー、例えば、塩化メチルで第4級化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチルが単独重合し、又は塩化メチルで第4級化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチルとアクリルアミドとが共重合し、単独重合又は共重合に続いて、オレフィン性不飽和を含む化合物、特にメチレンビスアクリルアミドで架橋することにより得

られるポリマー。特に、鉱物性油に50重量%の前記ポリマーを含む分散液の形態での、アクリルアミド/メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの架橋コポリマー(重量比：20/80)を使用することができる。この分散液は、アライド・コロイズ社から「サルケア(登録商標)SC92」の名称で市販されている。また、鉱物性油又は液状エステル中に約50重量%のホモポリマーを含むメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの架橋ホモポリマーを使用することもできる。これらの分散液は、アライド・コロイズ社から「サルケア(登録商標)SC95」及び「サルケア(登録商標)SC96」の名称で市販されている。

【0086】本発明の範囲内で使用可能な他のカチオン性ポリマーは、ポリアルキレンイミン類、特に、ポリエチレンイミン類、ビニルピリジン又はビニルピリジニウム単位を有するポリマー、ポリアミン類とエピクロロヒドリンの縮合物、第4級ポリウレイレン類及びキチン誘導体である。

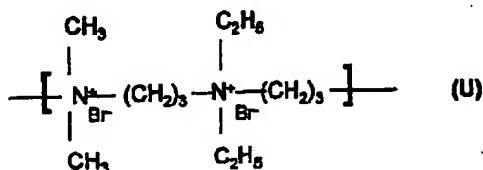
【0087】本発明で使用可能な全てのカチオン性ポリマーのなかでも、ファミリー(1)、(9)、(10)、(11)及び(14)のポリマー、特に次の式(W)及び(U)：

【化18】



の繰り返し単位を有するポリマー、特にゲル透過クロマトグラフィーにより測定した分子量が9500~9900の間のもの；及び

【化19】



の繰り返し単位を有するポリマー、特にゲル透過クロマトグラフィーにより測定した分子量が約1200であるもの；が好ましく使用される。

【0088】本発明の組成物におけるカチオン性ポリマーの濃度は、組成物の全重量に対して約0.01~10重量%、好ましくは0.05~5重量%、さらに好ましくは0.1~3重量%の間で変化し得る。

【0089】両性ポリマー

本発明において使用することができる両性ポリマーは、Kが少なくとも1つの塩基性窒素原子を含むモノマーから誘導される単位を表し、Mが一又は複数のカルボン酸又はスルホン酸基を含む酸性モノマーから誘導される単位を表すか、あるいはKとMがカルボキシペタイン又はスルホペタインの両性イオン性モノマーから誘導される基を表すK及びM単位がポリマー鎖中に統計的に分布したポリマーから選択することができ；KとMはまたアミン基の少なくとも1つが炭化水素基を介して結合したカルボン酸基又はスルホン酸基を担持する第1級、第2級、第3級又は第4級アミン基を含むカチオン性ポリマー鎖を表すか、あるいはKとMがカルボン酸基の1つが一又は複数の第1級又は第2級アミン基を含むポリアミンと反応させられた α 、 β -ジカルボン酸エチレン単位を持つポリマー鎖の一部を形成する。

【0090】特に好適である上記の定義に相当する両性ポリマーは、次のポリマーから選択される：

(1) より特定的にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、 α -クロロアクリル酸のようなカルボン酸基を担持するビニル化合物から誘導されたモノマーと、より特定的にはアクリル酸及びメタクリル酸ジアルキルアミノアルキル、ジアルキルアミノアルキルメタクリルアミド及びアクリルアミドのような少なくとも1つの塩基性原子を含む置換ビニル化合物から誘導された塩基性モノマーの共重合から得られるポリマー。このような化合物は米国特許第3836537号に記載されている。また、ヘンケル社からポリクアートKE3033の名称で販売されているアクリル酸ナトリウム/アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドのコポリマーを挙げることができる。さらに、ビニル化合物はジアルキルジアルリルアンモニウム塩、例えばジメチルジアルリルアンモニウムクロリドであつてもよい。アクリル酸と後

者のモノマーのコポリマーは、カルゴン社からメルクアット280、メルクアット295及びメルクアット・プラス3330の名称で提供されている。

【0091】(2) a) アルキル基が窒素上に置換されたアクリルアミド又はメタクリルアミドから選択される少なくとも1つのモノマー、

b) 一又は複数の反応性カルボン酸基を含む少なくとも1つの酸性コモノマー、及び

c) 少なくとも1つの塩基性コモノマー、例えばアクリル及びメタクリル酸の第1級、第2級、第3級及び第4級アミン置換基を持つエステル及びメタクリル酸ジメチルアミノエチルの硫酸ジメチル又はジエチルでの第4級化生成物、から誘導される単位を含むポリマー。

【0092】本発明において最も特に好ましいN-置換アクリルアミド又はメタクリルアミドは、アルキル基が2~12の炭素原子を含む群で、より詳細にはN-エチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-デシルアクリルアミド、N-ドデシルアクリルアミド並びに対応するメタクリルアミドである。

【0093】酸性コモノマーは、より詳細には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸及びフマル酸並びにマレイン酸又はフマル酸無水物又は酸の1~4の炭素原子を有するアルキルモノエステルから選択される。好適な塩基性コモノマーは、アミノエチル、ブチルアミノエチル、N、N'-ジメチルアミノエチル、N-tert-ブチルアミノエチルのメタクリラートである。

【0094】特に使用されるものは、そのCTFA名(第4版、1991年)がオクチルアクリルアミド/アクリラート/ブチルアミノエチルメタクリラートコポリマーであるコポリマー、例えばナショナル・スターチ社からアンホマー(AMPHOMER)又はロボクリル(LOVOCRYL)47なる名称で販売されている製品である。

【0095】(3) 一般式：

【化20】

【上式中、 R_1 は、 R_2 は、 R_3 は、 R_4 は、 R_5 は、 R_6 は、 R_7 は、 R_8 は、 R_9 は、 R_{10} は、 R_{11} は、 R_{12} は、 R_{13} は、 R_{14} は、 R_{15} は、 R_{16} は、 R_{17} は、 R_{18} は、 R_{19} は、 R_{20} は、 R_{21} は、 R_{22} は、 R_{23} は、 R_{24} は、 R_{25} は、 R_{26} は、 R_{27} は、 R_{28} は、 R_{29} は、 R_{30} は、 R_{31} は、 R_{32} は、 R_{33} は、 R_{34} は、 R_{35} は、 R_{36} は、 R_{37} は、 R_{38} は、 R_{39} は、 R_{40} は、 R_{41} は、 R_{42} は、 R_{43} は、 R_{44} は、 R_{45} は、 R_{46} は、 R_{47} は、 R_{48} は、 R_{49} は、 R_{50} は、 R_{51} は、 R_{52} は、 R_{53} は、 R_{54} は、 R_{55} は、 R_{56} は、 R_{57} は、 R_{58} は、 R_{59} は、 R_{60} は、 R_{61} は、 R_{62} は、 R_{63} は、 R_{64} は、 R_{65} は、 R_{66} は、 R_{67} は、 R_{68} は、 R_{69} は、 R_{70} は、 R_{71} は、 R_{72} は、 R_{73} は、 R_{74} は、 R_{75} は、 R_{76} は、 R_{77} は、 R_{78} は、 R_{79} は、 R_{80} は、 R_{81} は、 R_{82} は、 R_{83} は、 R_{84} は、 R_{85} は、 R_{86} は、 R_{87} は、 R_{88} は、 R_{89} は、 R_{90} は、 R_{91} は、 R_{92} は、 R_{93} は、 R_{94} は、 R_{95} は、 R_{96} は、 R_{97} は、 R_{98} は、 R_{99} は、 R_{100} は、 R_{101} は、 R_{102} は、 R_{103} は、 R_{104} は、 R_{105} は、 R_{106} は、 R_{107} は、 R_{108} は、 R_{109} は、 R_{110} は、 R_{111} は、 R_{112} は、 R_{113} は、 R_{114} は、 R_{115} は、 R_{116} は、 R_{117} は、 R_{118} は、 R_{119} は、 R_{120} は、 R_{121} は、 R_{122} は、 R_{123} は、 R_{124} は、 R_{125} は、 R_{126} は、 R_{127} は、 R_{128} は、 R_{129} は、 R_{130} は、 R_{131} は、 R_{132} は、 R_{133} は、 R_{134} は、 R_{135} は、 R_{136} は、 R_{137} は、 R_{138} は、 R_{139} は、 R_{140} は、 R_{141} は、 R_{142} は、 R_{143} は、 R_{144} は、 R_{145} は、 R_{146} は、 R_{147} は、 R_{148} は、 R_{149} は、 R_{150} は、 R_{151} は、 R_{152} は、 R_{153} は、 R_{154} は、 R_{155} は、 R_{156} は、 R_{157} は、 R_{158} は、 R_{159} は、 R_{160} は、 R_{161} は、 R_{162} は、 R_{163} は、 R_{164} は、 R_{165} は、 R_{166} は、 R_{167} は、 R_{168} は、 R_{169} は、 R_{170} は、 R_{171} は、 R_{172} は、 R_{173} は、 R_{174} は、 R_{175} は、 R_{176} は、 R_{177} は、 R_{178} は、 R_{179} は、 R_{180} は、 R_{181} は、 R_{182} は、 R_{183} は、 R_{184} は、 R_{185} は、 R_{186} は、 R_{187} は、 R_{188} は、 R_{189} は、 R_{190} は、 R_{191} は、 R_{192} は、 R_{193} は、 R_{194} は、 R_{195} は、 R_{196} は、 R_{197} は、 R_{198} は、 R_{199} は、 R_{200} は、 R_{201} は、 R_{202} は、 R_{203} は、 R_{204} は、 R_{205} は、 R_{206} は、 R_{207} は、 R_{208} は、 R_{209} は、 R_{210} は、 R_{211} は、 R_{212} は、 R_{213} は、 R_{214} は、 R_{215} は、 R_{216} は、 R_{217} は、 R_{218} は、 R_{219} は、 R_{220} は、 R_{221} は、 R_{222} は、 R_{223} は、 R_{224} は、 R_{225} は、 R_{226} は、 R_{227} は、 R_{228} は、 R_{229} は、 R_{230} は、 R_{231} は、 R_{232} は、 R_{233} は、 R_{234} は、 R_{235} は、 R_{236} は、 R_{237} は、 R_{238} は、 R_{239} は、 R_{240} は、 R_{241} は、 R_{242} は、 R_{243} は、 R_{244} は、 R_{245} は、 R_{246} は、 R_{247} は、 R_{248} は、 R_{249} は、 R_{250} は、 R_{251} は、 R_{252} は、 R_{253} は、 R_{254} は、 R_{255} は、 R_{256} は、 R_{257} は、 R_{258} は、 R_{259} は、 R_{260} は、 R_{261} は、 R_{262} は、 R_{263} は、 R_{264} は、 R_{265} は、 R_{266} は、 R_{267} は、 R_{268} は、 R_{269} は、 R_{270} は、 R_{271} は、 R_{272} は、 R_{273} は、 R_{274} は、 R_{275} は、 R_{276} は、 R_{277} は、 R_{278} は、 R_{279} は、 R_{280} は、 R_{281} は、 R_{282} は、 R_{283} は、 R_{284} は、 R_{285} は、 R_{286} は、 R_{287} は、 R_{288} は、 R_{289} は、 R_{290} は、 R_{291} は、 R_{292} は、 R_{293} は、 R_{294} は、 R_{295} は、 R_{296} は、 R_{297} は、 R_{298} は、 R_{299} は、 R_{300} は、 R_{301} は、 R_{302} は、 R_{303} は、 R_{304} は、 R_{305} は、 R_{306} は、 R_{307} は、 R_{308} は、 R_{309} は、 R_{310} は、 R_{311} は、 R_{312} は、 R_{313} は、 R_{314} は、 R_{315} は、 R_{316} は、 R_{317} は、 R_{318} は、 R_{319} は、 R_{320} は、 R_{321} は、 R_{322} は、 R_{323} は、 R_{324} は、 R_{325} は、 R_{326} は、 R_{327} は、 R_{328} は、 R_{329} は、 R_{330} は、 R_{331} は、 R_{332} は、 R_{333} は、 R_{334} は、 R_{335} は、 R_{336} は、 R_{337} は、 R_{338} は、 R_{339} は、 R_{340} は、 R_{341} は、 R_{342} は、 R_{343} は、 R_{344} は、 R_{345} は、 R_{346} は、 R_{347} は、 R_{348} は、 R_{349} は、 R_{350} は、 R_{351} は、 R_{352} は、 R_{353} は、 R_{354} は、 R_{355} は、 R_{356} は、 R_{357} は、 R_{358} は、 R_{359} は、 R_{360} は、 R_{361} は、 R_{362} は、 R_{363} は、 R_{364} は、 R_{365} は、 R_{366} は、 R_{367} は、 R_{368} は、 R_{369} は、 R_{370} は、 R_{371} は、 R_{372} は、 R_{373} は、 R_{374} は、 R_{375} は、 R_{376} は、 R_{377} は、 R_{378} は、 R_{379} は、 R_{380} は、 R_{381} は、 R_{382} は、 R_{383} は、 R_{384} は、 R_{385} は、 R_{386} は、 R_{387} は、 R_{388} は、 R_{389} は、 R_{390} は、 R_{391} は、 R_{392} は、 R_{393} は、 R_{394} は、 R_{395} は、 R_{396} は、 R_{397} は、 R_{398} は、 R_{399} は、 R_{400} は、 R_{401} は、 R_{402} は、 R_{403} は、 R_{404} は、 R_{405} は、 R_{406} は、 R_{407} は、 R_{408} は、 R_{409} は、 R_{410} は、 R_{411} は、 R_{412} は、 R_{413} は、 R_{414} は、 R_{415} は、 R_{416} は、 R_{417} は、 R_{418} は、 R_{419} は、 R_{420} は、 R_{421} は、 R_{422} は、 R_{423} は、 R_{424} は、 R_{425} は、 R_{426} は、 R_{427} は、 R_{428} は、 R_{429} は、 R_{430} は、 R_{431} は、 R_{432} は、 R_{433} は、 R_{434} は、 R_{435} は、 R_{436} は、 R_{437} は、 R_{438} は、 R_{439} は、 R_{440} は、 R_{441} は、 R_{442} は、 R_{443} は、 R_{444} は、 R_{445} は、 R_{446} は、 R_{447} は、 R_{448} は、 R_{449} は、 R_{450} は、 R_{451} は、 R_{452} は、 R_{453} は、 R_{454} は、 R_{455} は、 R_{456} は、 R_{457} は、 R_{458} は、 R_{459} は、 R_{460} は、 R_{461} は、 R_{462} は、 R_{463} は、 R_{464} は、 R_{465} は、 R_{466} は、 R_{467} は、 R_{468} は、 R_{469} は、 R_{470} は、 R_{471} は、 R_{472} は、 R_{473} は、 R_{474} は、 R_{475} は、 R_{476} は、 R_{477} は、 R_{478} は、 R_{479} は、 R_{480} は、 R_{481} は、 R_{482} は、 R_{483} は、 R_{484} は、 R_{485} は、 R_{486} は、 R_{487} は、 R_{488} は、 R_{489} は、 R_{490} は、 R_{491} は、 R_{492} は、 R_{493} は、 R_{494} は、 R_{495} は、 R_{496} は、 R_{497} は、 R_{498} は、 R_{499} は、 R_{500} は、 R_{501} は、 R_{502} は、 R_{503} は、 R_{504} は、 R_{505} は、 R_{506} は、 R_{507} は、 R_{508} は、 R_{509} は、 R_{510} は、 R_{511} は、 R_{512} は、 R_{513} は、 R_{514} は、 R_{515} は、 R_{516} は、 R_{517} は、 R_{518} は、 R_{519} は、 R_{520} は、 R_{521} は、 R_{522} は、 R_{523} は、 R_{524} は、 R_{525} は、 R_{526} は、 R_{527} は、 R_{528} は、 R_{529} は、 R_{530} は、 R_{531} は、 R_{532} は、 R_{533} は、 R_{534} は、 R_{535} は、 R_{536} は、 R_{537} は、 R_{538} は、 R_{539} は、 R_{540} は、 R_{541} は、 R_{542} は、 R_{543} は、 R_{544} は、 R_{545} は、 R_{546} は、 R_{547} は、 R_{548} は、 R_{549} は、 R_{550} は、 R_{551} は、 R_{552} は、 R_{553} は、 R_{554} は、 R_{555} は、 R_{556} は、 R_{557} は、 R_{558} は、 R_{559} は、 R_{560} は、 R_{561} は、 R_{562} は、 R_{563} は、 R_{564} は、 R_{565} は、 R_{566} は、 R_{567} は、 R_{568} は、 R_{569} は、 R_{570} は、 R_{571} は、 R_{572} は、 R_{573} は、 R_{574} は、 R_{575} は、 R_{576} は、 R_{577} は、 R_{578} は、 R_{579} は、 R_{580} は、 R_{581} は、 R_{582} は、 R_{583} は、 R_{584} は、 R_{585} は、 R_{586} は、 R_{587} は、 R_{588} は、 R_{589} は、 R_{590} は、 R_{591} は、 R_{592} は、 R_{593} は、 R_{594} は、 R_{595} は、 R_{596} は、 R_{597} は、 R_{598} は、 R_{599} は、 R_{600} は、 R_{601} は、 R_{602} は、 R_{603} は、 R_{604} は、 R_{605} は、 R_{606} は、 R_{607} は、 R_{608} は、 R_{609} は、 R_{610} は、 R_{611} は、 R_{612} は、 R_{613} は、 R_{614} は、 R_{615} は、 R_{616} は、 R_{617} は、 R_{618} は、 R_{619} は、 R_{620} は、 R_{621} は、 R_{622} は、 R_{623} は、 R_{624} は、 R_{625} は、 R_{626} は、 R_{627} は、 R_{628} は、 R_{629} は、 R_{630} は、 R_{631} は、 R_{632} は、 R_{633} は、 R_{634} は、 R_{635} は、 R_{636} は、 R_{637} は、 R_{638} は、 R_{639} は、 R_{640} は、 R_{641} は、 R_{642} は、 R_{643} は、 R_{644} は、 R_{645} は、 R_{646} は、 R_{647} は、 R_{648} は、 R_{649} は、 R_{650} は、 R_{651} は、 R_{652} は、 R_{653} は、 R_{654} は、 R_{655} は、 R_{656} は、 R_{657} は、 R_{658} は、 R_{659} は、 R_{660} は、 R_{661} は、 R_{662} は、 R_{663} は、 R_{664} は、 R_{665} は、 R_{666} は、 R_{667} は、 R_{668} は、 R_{669} は、 R_{670} は、 R_{671} は、 R_{672} は、 R_{673} は、 R_{674} は、 R_{675} は、 R_{676} は、 R_{677} は、 R_{678} は、 R_{679} は、 R_{680} は、 R_{681} は、 R_{682} は、 R_{683} は、 R_{684} は、 R_{685} は、 R_{686} は、 R_{687} は、 R_{688} は、 R_{689} は、 R_{690} は、 R_{691} は、 R_{692} は、 R_{693} は

び $p = 2$ で、この基はジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン又はジプロピレントリアミンから誘導されるもの；

b) $0 \sim 40$ モル%の割合の、上記の基(XI) {ここで、 $x = 2$ 及び $p = 1$ で、エチレンジアミンから誘導されたものあるいはピペラジン：

【化22】



から誘導された基である)

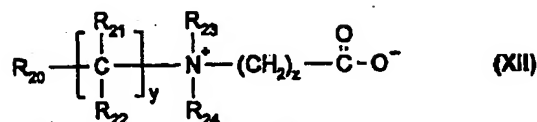
c) $0 \sim 20$ モル%の割合の、ヘキサメチレンジアミンから誘導された基 $\text{-NH-(CH}_2)_6\text{-NH-}$ で、これらのポリアミノアミン類は、エピハロヒドリン、ジエボキシド、二無水物、ビス不飽和誘導体から選択された二官能性架橋剤を添加することにより、ポリアミノアミドの1アミン基当たり $0.025 \sim 0.35$ モルの架橋剤によって架橋され、アクリル酸、クロロ酢酸又はアルカンスルトン又はその塩によってアルキル化されたもの]のポリアミノアミド類から誘導された部分的又は完全にアルキル化及び架橋されたポリアミノアミド類。

【0096】不飽和カルボン酸は、好ましくは $6 \sim 10$ の炭素原子を有する酸、例えばアジピン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸及び2, 4, 4-トリメチルアジピン酸、テレフタル酸、アクリル、メタクリル及びイタコン酸のようなエチレン性二重結合を持つ酸から選択される。アルキル化に使用されるアルカンスルтонは、好ましくはプロパン又はブタンスルтонで、アルキル化剤の

塩は好ましくはナトリウム又はカリウム塩である。

【0097】(4) 次の式：

【化23】

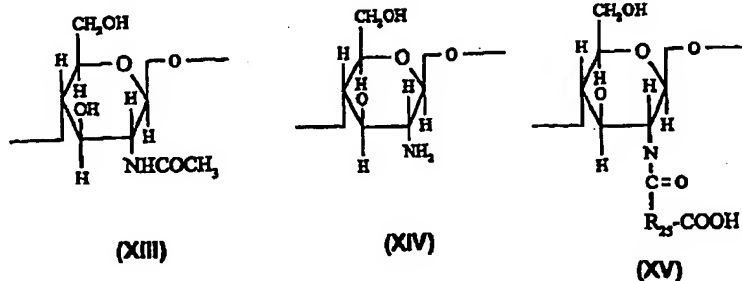


[上式中、 R_{20} はアクリラート、メタクリラート、アクリルアミド又はメタクリルアミド基のような重合性不飽和基を表し、 y と z は $1 \sim 3$ の整数を表し、 R_{21} と R_{22} は水素原子、メチル、エチル又はプロピルを表し、 R_{23} と R_{24} は水素原子又は R_{23} と R_{24} 中の炭素原子の合計が 10 を越えないようなアルキル基を表す]の双性イオン性単位を含むポリマー。

【0098】このような単位を含むポリマーは、アクリル酸又はメタクリル酸ジメチル又はジエチルアミノエチル又はアクリル酸又はメタクリル酸アルキル、アクリルアミド又はメタクリルアミド又は酢酸ビニルのような非双性イオン性モノマーから誘導される単位をまた含むことができる。例としては、メタクリル酸メチル/メチルジメチルカルボキシメチルアンモニオエチルメタクリラートのコポリマー、例えばサンド社からダイアフォーマー(DIAFORMER) Z301 なる名称で販売されている製品を挙げることができる。

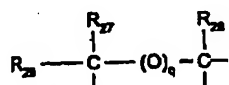
【0099】(5) 次の式(XIII)、(XIV)、(XV)：

【化24】



[上式中、(XIII)単位は $0 \sim 30$ %の割合で存在し、(XIV)単位は $5 \sim 50$ %の割合で存在し、(XV)単位は $30 \sim 90$ %の割合で存在しており、この(XV)単位において、 R_{25} は次の式：

【化25】



{ここで、 $q = 0$ の場合、 R_{26} 、 R_{27} 及び R_{28} は同一でも異なってもよく、それぞれ、水素原子、メチル、ヒドロキシル、アセトキシ又はアミノ残基、モノアルキルアミン残基又はジアルキルアミン残基で、一又は複数の窒素原子が介在されていてもよいが、及び/又は

一又は複数のアミン、ヒドロキシル、カルボキシル、アルキルチオ又はスルホン酸基で置換されていてもよいもの、又はアルキル基がアミノ残基を担持するアルキルチオ残基を表し、 R_{26} 、 R_{27} 及び R_{28} 基の少なくとも1つはこの場合水素原子であり；あるいは $q = 1$ の場合、 R_{26} 、 R_{27} 及び R_{28} はそれぞれ水素原子を表す)の基を表す]に相当するモノマー単位を含むキトサンから誘導されたポリマー並びに塩基又は酸とこれらの化合物により形成された塩。

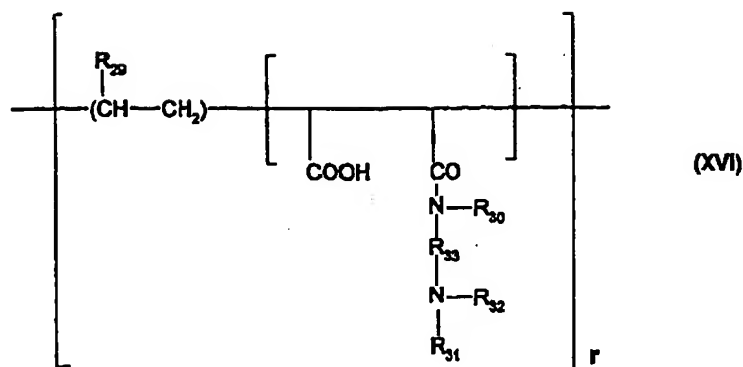
【0100】(6) ジャンデッカー(JAN DEKKER)社から「エバルサン(EVALSAN)」なる名称で販売されているN-カルボキシブチルキトサン又はN-カルボキシメチルキトサンのようなキトサンのN-カルボキシアリル化か

ら誘導されたポリマー。

【0101】(7) 仏国特許第1400366号に記載

されているような、次の一般式(XI)：

【化26】



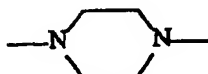
[上式中、 R_{29} は水素原子、 CH_3O 、 CH_3CH_2 、 O 又はフェニル基を表し、 R_{30} は水素又は低級アルキル基、例えばメチル又はエチルを表し、 R_{31} は水素又は低級アルキル基、例えばメチル又はエチルを表し、 R_{32} は低級アルキル基、例えばメチル又はエチルあるいは式： $-R_{33}-N(R_{31})_2$ [ここで、 R_{33} は $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ あるいは $-CH_2-CH(CH_3)-$ を表し、 R_{31} は上述の意味を有する]に相当する基、並びにこれらの基の高次のホモログで6までの炭素原子を含むものを表す]に相当するポリマー。

【0102】(8) a) 次の式：

$-D-X-D-X-D-$ (XVII)

[上式中、Dは基：

【化27】



を示し、Xは符号E又はE'を示し、E又はE'は同一でも異なってもよく、未置換でもヒドロキシル基で置換されていてもよく、さらに酸素、窒素又は硫黄原子、1~3の芳香族環及び/又は複素環を含んでいてもよい主鎖中に7までの炭素原子を含む直鎖状又は分枝状の鎖を持つアルキレン基である二価の基を示し；酸素、窒素及び硫黄原子は、エーテル、チオエーテル、スルホキシド、スルホン、スルホニウム、アルキルアミン又はアルケニルアミン基、又はヒドロキシル、ベンジルアミン、アミノキシド、第4級アンモニウム、アミド、イミド、アルコール、エステル及び/又はウレタン基の形態で存在している]の少なくとも1つの単位を含む化合物へのクロロ酢酸又はクロロ酢酸ナトリウムの作用により得られるポリマー；

b) 次の式：

$-D-X-D-X-$ (XVIII)

[上式中、Dは基：

【化28】



を示し、Xは符号E又はE'を示し、少なくとも一回はE'を示し；Eは上に示した意味を有し、E'は未置換か一又は複数のヒドロキシル基で置換され、さらに一又は複数の窒素原子を含む主鎖中に7までの炭素原子を含む直鎖状又は分枝状の鎖を持つアルキレン基である二価の基を示し、窒素原子が、酸素原子が介在していてもよいアルキレン基で置換され、一又は複数のカルボキシル官能基又は一又は複数のヒドロキシル官能基を必ず含んでおり、クロロ酢酸又はクロロ酢酸ナトリウムとの反応でベタイン化されている]のポリマー；から選択される-D-X-D-X-型両性ポリマー。

【0103】(9) 例えばN,N-ジメチルアミノプロピルアミンのようなN,N-ジアルキルアミノアルキルアミンでの半アミド化又はN,N-ジアルカノールアミンでの半エステル化により部分的に変性された(C_1-C_5)アルキルビニルエーテル/マレイン酸無水物のコポリマー。これらのコポリマーは、またビニルカプロラクタムのような他のビニルモノマーを含んでいてもよい。

【0104】本発明による特に好ましい両性ポリマーは、ファミリー(1)のものである。本発明の両性ポリマーは、組成物の全重量に対して0.01~10重量%、好ましくは0.05~5重量%、さらに好ましくは0.1~3重量%である。

【0105】界面活性剤

本発明の使用準備が整った組成物は、好ましくは染色用組成物(A)及び/又は酸化組成物(B)中に、一又は複数の付加的な界面活性剤を含む。界面活性剤は、アニオン性、両性、非イオン性、双性イオン性及びカチオン性界面活性剤の中から、単独又は混合物の形で等しく選択することができる。

【0106】本発明の実施に適した付加的な界面活性剤は、特に以下のものである：

(i) アニオン性界面活性剤(類)：本発明において、単独で又は混合物として使用可能なアニオン性界面活性剤の

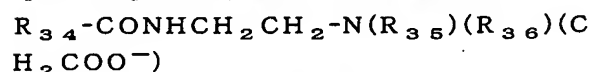
例として、特に(非限定的列举)、次の化合物：アルキルスルファート類、アルキルエーテルスルファート類、アルキルアミドエーテルスルファート類、アルキルアリールポリエーテルスルファート類、モノグリセリドスルファート類；アルキルスルホナート類、アルキルホスファート類、アルキルアミドスルホナート類、アルキルアリールスルホナート類、 α -オレフィンスルホナート類、パラフィンスルホナート類；(C₆-C₂₄)アルキルスルホスクシナート類、(C₆-C₂₄)アルキルエーテルスルホスクシナート類、(C₆-C₂₄)アルキルアミドスルホスクシナート類；(C₆-C₂₄)アルキルスルホアセタート類；(C₆-C₂₄)アシルサルコシナート類及び(C₆-C₂₄)アシルグルタマート類の塩類(特にアルカリ金属塩、中でもナトリウム塩、アンモニウム塩、アミン塩、アミノアルコール塩、又はマグネシウム塩)を挙げることができる。(C₆-C₂₄)アルキルポリグリコシドカルボン酸エステル、例えばアルキルグルコシドシトラート、アルキルポリグリコシドタートラート及びアルキルポリグリコシドスルホスクシナート、アルキルスルホスクシナート；アシルイセチオナート及びN-アシルタウラートを使用することもでき、これら全ての種々の化合物のアルキル又はアシル基は、好ましくは12~20の炭素原子を有し、アリール基は、好ましくはフェニル又はベンジル基を示す。また、使用可能なアニオン性界面活性剤として、脂肪酸塩、例えば、オレイン酸、リシノレイン酸、パルミチン酸及びステアリン酸、ヤシ油酸又は水素化ヤシ油酸の塩；又はアシル基が8~20の炭素原子を有するアシルラクチラート類を挙げることができる。さらに、アルキル-D-ガラクトシド-ウロン酸及びそれらの塩、ポリオキシアルキレン化(C₆-C₂₄)アルキルエーテルカルボン酸、ポリオキシアルキレン化(C₆-C₂₄)アルキルアリールエーテルカルボン酸、ポリオキシアルキレン化(C₆-C₂₄)アルキルアミドエーテルカルボン酸及びそれらの塩類、特に2~50のアルキレン、特にエチレンのオキシド基を含有するもの、及びそれらの混合物を使用することもできる。

【0107】(i i) 非イオン性界面活性剤(類)：非イオン性界面活性剤は、それ自体よく知られている化合物[これに関して、特にブラッキー・アンド・サン社(グラスゴー及びロンドン)から出版されている、エム・アール・ポーター(M. R. Porter)の「界面活性剤ハンドブック(H andbook of Surfactants)」(1991年、116-178頁)を参照]であり、本発明において、それらの性質は臨界的性質のものではない。しかして、それらは、特に(非限定的列举)、例えば8~18の炭素原子を含有する脂肪鎖を有する、ポリエトキシ化又はポリプロピキシ化アルキルフェノール類、アルファ-ジオール類、アルコール類で、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド基の数が特に2~50の範囲とできるものから選択すること

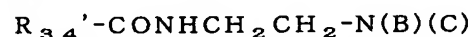
ができる。また、脂肪アルコールとエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの縮合物及びエチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマーが挙げられる；好ましくは2~30モルのエチレンオキシドを有するポリエトキシ化脂肪アミド類、平均1~5、特に1.5~4のグリセロール基を有するポリグリセロール化脂肪アミド類；好ましくは2~30モルのエチレンオキシドを有するポリエトキシ化脂肪アミン類；2~30モルのエチレンオキシドを有するオキシエチレン化されたソルビタンの脂肪酸エステル類、スクロースの脂肪酸エステル類、ポリエチレングリコールの脂肪酸エステル類、アルキルポリグリコシド類、N-アルキルグルカミン誘導体、アミノオキシド類、例えば(C₁₀-C₁₄)アルキルアミンのオキシド類又はN-アシルアミノプロピルモルホリンオキシド類を挙げることでもある。エトキシ化脂肪アルコールと同様、アルキルポリグリコシド類が、本発明の範囲内において、特に適した非イオン性界面活性剤を構成することを特筆しておく。

【0108】(i i i) 両性又は双性イオン性界面活性剤(類)：本発明において、両性又は双性イオン性界面活性剤の性質は臨界的な重要性を持たず、特に(非限定的列举)、脂肪族基が8~18の炭素原子を有し、少なくとも1つの水溶性のアニオン性基(例えば、カルボキシラート、スルホナート、スルファート、ホスファート又はホスホナート)を含む直鎖状又は分枝状の鎖である、脂肪族の第2級又は第3級アミンの誘導体であつてよく；さらに、(C₈-C₂₀)アルキルベタイン類、スルホベタイン類、(C₈-C₂₀)アルキルアミド(C₁-C₆)アルキルベタイン類又は(C₈-C₂₀)アルキルアミド(C₁-C₆)アルキルスルホベタイン類を挙げることができる。

【0109】アミン誘導体としては、次の式：



[上式中：R₃₄は、加水分解されたヤシ油中に存在する酸R₃₄-COOHのアルキル基、ヘプチル、ノニル又はウンデシル基を示し、R₃₅はβ-ヒドロキシエチル基を示し、R₃₆はカルボキシメチル基を示す]；及び



[上式中：Bは、-CH₂CH₂OX'を示し、Cは、z=1又は2である-(CH₂)_z-Y'を示し、X'は、-CH₂CH₂-COOH基又は水素原子を示し、Y'は、-COOH又は-CH₂-CHOH-SO₃H基を示し、R₃₄'は、加水分解されたアマニ油又はヤシ油中に存在する酸R₃₄'-COOHのアルキル基、アルキル基、特にC₇、C₉、C₁₁又はC₁₃のもの、C₁₇アルキル基及びそのイソ形、又は不飽和のC₁₇基を示す]；の構造を有し、アンホカルボキシグリシナート類(Amphocarboxyglycinates)及びアンホカルボキシプロピオナー

ト類(Amphocarboxypropionates)の名称で、CTFA辞典、第3版、1982に分類され、米国特許第2528378号及び米国特許第2781354号に開示され、ミラノールの名称で販売されている製品を挙げることができる。これらの化合物は、ココアンホニ酢酸ナトリウム、ラウロアンホニ酢酸ナトリウム、カプリルアンホニ酢酸ナトリウム、カプリロアンホニ酢酸ナトリウム、ココアンホニプロピオン酸ナトリウム、ラウロアンホニプロピオン酸ナトリウム、カプリルアンホニプロピオン酸ナトリウム、カプリロアンホニプロピオン酸ナトリウム、ラウロアンホニプロピオン酸、ココアンホニプロピオン酸の名称でCTFA辞典、第5版、1993年に分類されている。例えば、ローディア・シミー社(RHODIA CHIMIE)からミラノール(登録商標)C2M濃縮物の商品名で市販されている、ココアンホジアセートを挙げることができる。

【0110】(iv)カチオン性界面活性剤：カチオン性界面活性剤として、特に(非限定的列举)、ポリオキシアルキレン化されているもの、第1級、第2級又は第3級アミン塩；第4級アンモニウム塩、例えばテトラアルキルアンモニウム、アルキルアミドアルキルトリアルキルアンモニウム、トリアルキルベンジルアンモニウム、トリアルキルヒドロキシアルキルアンモニウム又はアルキルピリジニウムの塩化物及び臭化物；イミダズリン誘導体又はカチオン性のアミノキシド類を挙げることができる。

【0111】本発明の使用準備が整った組成物において、染色用組成物(A)は好ましくは一又は複数の非イオン性界面活性剤を含有する。本発明による組成物中に存在する界面活性剤の量は、組成物の総重量に対して0.01~40%、好ましくは0.1~30重量%の間で変えることができる。

【0112】本発明の使用準備が整った組成物は、染色用組成物(A)及び/又は酸化組成物(B)に、他のレオロジー調整剤、例えばセルロース系増粘剤(ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等)、グアーガムとその誘導体(ヒドロキシプロピルグアー等)、微生物由来のガム(キサンタンガム、スクレログルカンガム等)、脂肪鎖を有さない合成増粘剤、例えばアクリル酸又はアクリルアミドプロパンスルホン酸の架橋ホモポリマーをさらに含むことができる。これらの補助的な増粘剤は、組成物の全重量に対して0.01~10重量%にすることができる。

【0113】組成物の染色に適した媒体は、好ましくは水からなる水性媒体であり、有利には、特にアルコールを含む化粧品的に許容可能な有機溶媒、例えばエチルアルコール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール及びフェニルエチルアルコール、グリコール類又はグリコールエーテル類、例えばエチレングリコールのモノ

メチル、モノエチル又はモノブチルエーテル、プロピレングリコール又はそのエーテル類、例えばプロピレングリコール、ブチレングリコール、ジプロピレングリコールのモノメチルエーテル、並びにジエチレングリコールのアルキルエーテル類、例えばジエチレングリコールのモノエチルエーテル又はモノブチルエーテルを、組成物の総重量に対して約0.5~20重量%、好ましくは約2~10重量%の間の濃度で含有する。

【0114】本発明の組成物は、従来から酸化染色において知られているその他の薬剤、例えばEDTA及びエチドロン酸のような金属イオン封鎖剤、紫外線遮蔽剤、ワックス、揮発性又は非揮発性で環状、直鎖状又は分枝状の有機変性した(特にアミン基による)又は有機変性しないシリコン、防腐剤、セラミド類、擬似セラミド類、植物性油、鉱物性油又は合成油、ビタミン類又はプロビタミン、例えばパンテノール、乳白剤等の種々の慣習的なアジュバントを有効量さらに含有してもよい。

【0115】上記組成物に、還元剤又は抗酸化剤を含めることもできる。これらは、特に亜硫酸ナトリウム、チオグリコール酸、チオ酪酸、亜硫酸水素ナトリウム、デヒドロアスコルビン酸、ヒドロキノン、2-メチルヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン及びホモゲンチジン酸の中から選択することができ、それらは、組成物の全重量に対して約0.05~1.5重量%の範囲の量で一般的に存在する。

【0116】本発明の組成物は、最大20の炭素原子を有する一又は複数の脂肪アルコールをさらに含有してもよく、これらの脂肪アルコールは純粋な形態又は混合物の形態で導入される。そのようなものとしては、特にラウリル、セチル、ステアリル又はオレイルアルコール及びそれらの混合物を挙げることができる。これらの付加的な脂肪アルコールは、組成物の全重量に対して約0.001~20重量%である。

【0117】もちろん、当業者であれば、本発明に従う使用準備が整った組成物に固有の利点が、検討される添加剤によって悪影響を受けないか実質的に受けにくいよう留意して、上述の付加的な化合物(類)を選択するであろう。

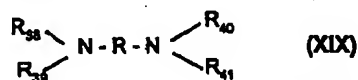
【0118】酸化組成物(B)において、酸化剤は、好ましくは過酸化水素、過酸化尿素、臭素酸アルカリ金属塩、フェリシアン化アルカリ金属塩、過ホウ素酸塩及び過硫酸塩等の過酸塩の中から選択される。過酸化水素の使用が特に好ましい。この酸化剤は、有利には力価が特に約1~40容量、さらに好ましくは約5~40容量の間で変わる過酸化水素溶液からなる。必要に応じてそれぞれの供与体又は補因子の存在下で、ラッカーゼ、ペルオキシダーゼ及び二電子オキシドレダクターゼ(例えば、ウリカーゼ)等の、一又は複数の酸化物還元酵素を酸化剤として使用することが可能である。

【0119】染色用組成物(A)又はケラチン繊維に塗布

される使用準備が整った組成物(染色組成物(A)と酸化組成物(B)を混合して得られる組成物)のpHは、一般に4~12である。そして、好ましくは6~11であり、ケラチン繊維の染色に対して従来から良く知られている酸性化又はアルカリ性化剤で所望の値に調節することができる。

【0120】アルカリ性化剤としては、例えば、アンモニア水、炭酸アルカリ金属塩類、アルカノールアミン類、例えばモノ-、ジ-及びトリエタノールアミンとその誘導体、オキシエチレン化及び/又はオキシプロピレン化エチレンジアミン類及びヒドロキシアルキルアミン類、水酸化ナトリウム又はカリウム、及び次の式(XIX)：

【化29】



[ここで、Rは、C₁-C₄アルキル基又はヒドロキシル基で置換されていてもよいプロピレン残基であり；R₃₈、R₃₉、R₄₀及びR₄₁は同一でも異なってもよく、水素原子、C₁-C₄アルキル又はC₁-C₄ヒドロキシアルキル基を表す]の化合物を挙げることができる。

酸化組成物：

脂肪アルコール	2.3g
オキシエチレン化脂肪アルコール	0.6g
脂肪アミド	0.9g
グリセリン	0.5g
過酸化水素	7.5g
香料	適量
脱塩水	

染色用組成物：(グラムで表す)

【0121】酸性化剤としては、常套的に、例えば、無機酸又は有機酸、例えば、塩酸、オルトリン酸、カルボン酸類、例えば酒石酸、クエン酸、乳酸、又はスルホン酸類を挙げることができる。

【0122】本発明の染色方法は、好ましくは、使用時に上述の組成物(A)及び(B)からその場で調製した使用準備が整った組成物を、乾燥した又は湿ったケラチン繊維に塗布し、好ましくは約1~60分間、より好ましくは約10~45分間の範囲で変わるさらし時間の間その組成物を作用させ、繊維をすすぎ、場合によってはシャンプーで洗浄し、ついでもう一度すすぎ、乾燥することからなる。

【0123】この方法の変形例は、脂肪鎖を有する増粘剤を伴わずに少なくとも1つの酸化染料と、20を越える炭素原子を有する脂肪アルコールとを含む組成物A'と、脂肪鎖を有する少なくとも1つの増粘ポリマーを含む組成物A''とを取り、これら組成物A'及びA''、並びに組成物Bを使用時に混合し、混合物を上述の場合と同様にして塗布して作用させることからなる。

【0124】

【実施例】限定することなく本発明を例証する実施例を次に示す。次の組成物を調製した：

全体を100gにする量

【表1】

C18-C24直鎖状アルコールの混合物[C18/C20/C22/C24, 7/58/30/6, アルコール含有量>95%](ナフォール20-22)	3
30EOのオキシエチレン化C18-C24直鎖状アルコールの混合物[C18/C20/C22/C24, 7/58/30/6, アルコール含有量>95%] [ナフォロックス(NAFOLOX)20-22 30EO]	1.35
28EOのオキシエチレン化ステアリルアルコール	4
21EOのオキシエチレン化ステアリルアルコール	2
オレイン酸	2.6
ジステアリン酸グリコール	2
プロピレングリコール	5
ヤシ(copra)酸のモノイソプロパノールアミド	2
ローム・アンド・ハース社から販売されているアキュリン44	1.4AS*
架橋ポリアクリル酸	0.6
式(W)のカチオン性ポリマー	3AS*
カルゴン社から販売されているメルクアット100	0.4AS*
還元剤	0.7
金属イオン封鎖剤	0.2
1,3-ジヒドロキシベンゼン(レゾルシノール)	0.6
1,4-ジアミノベンゼン	0.5
1-ヒドロキシ-3-アミノベンゼン	0.1
1-ヒドロキシ-2-アミノベンゼン	0.05
1-ヒドロキシ-4-アミノベンゼン	0.09
6-ヒドロキシベンゾモルホリン	0.017
1-β-ヒドロキシエチルオキシ-2,4-ジアミノベンゼン,ジヒドロクロリド	0.039
プロピレングリコールモノブチルエーテル	2.5
純粋なモノエタノールアミン	1.06
アンモニア水(20.5%のアンモニア含有)	11.1
水	計100

AS*=活性物質

【0125】プラスチックボール中で、染色用組成物と上述した酸化組成物とを、染色用組成物1重量部に対し酸化組成物1.5重量部の量で、使用時に2分間で混合した。得られた混合物を、白髪が90%であるナチュラルなグレイの毛髪の束に適用し、30分間作用させた。ついで毛髪の束を水ですすぎ、シャンプーで洗浄し、再度水ですすぎで乾燥させ、もつれをほぐした。毛髪は強

いライトチェスナットブラウンの色調に染色された。同様な結果が、アキュリン44を、アメルコール社から販売されているクアトリソフトLM200の0.5%活性物質、又はスド・ケミー社から販売されているピュア・シックスHHの0.5%活性物質で置き換えても得られた。